

Instituto de Ciencias de la Construcción
Eduardo Torroja (IETCC – CSIC)

Universidad Autónoma de Madrid

Efecto del crecimiento de cristales de mullita sobre las propiedades físicas y tecnológicas de gres porcelánico

TESIS DOCTORAL

ANTONIO JORGE MARTÍN MÁRQUEZ

MADRID 2013

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. GRES PORCELÁNICO. GENERALIDADES	1
I.2. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA OBTENCIÓN DE GRES PORCELÁNICO	6
I.2.1. Arcillas illítico-caoliníticas	7
I.2.2. Feldespatos	9
I.2.3. Cuarzo y/o arenas feldespáticas	10
I.2.4. Caolines	11
I.3. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE GRES PORCELÁNICO	12
I.4. ESTADO DEL ARTE EN LA INVESTIGACIÓN DE GRES PORCELÁNICO	14
II. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	37
III. MATERIALES Y MÉTODOS	39
III.1. MATERIAS PRIMAS	39
III.2. PROCESADO	40
III.3. CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES	43
III.3.1. Curvas de gresificación	43
III.3.1.1. Absorción de agua, densidad aparente y porosidad abierta	44
III.3.1.2. Densidad real	46
III.3.1.3. Porosidad	46
III.3.1.4. Contracción lineal	47
III.3.2. Análisis químico	48
III.3.3. Análisis por difracción de rayos-X (DRX)	48

III.3.4. Estudio de la cinética de cristalización	49
III.3.4.1. Tratamiento isotérmico	49
III.3.4.2. Tratamiento no isotérmico	51
III.3.5. Cuantificación de fases cristalinas por el método Rietveld	54
III.3.5.1. Fundamentos del método	54
III.3.5.2. Análisis cuantitativo del material no-difractante	58
III.3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	60
III.3.7. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)	61
III.3.8. Propiedades mecánicas	62
III.3.8.1. Resistencia a flexión	62
III.3.8.2 Microdureza Vickers, tenacidad y módulo de elasticidad	63
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	67
IV.1.1. Arcilla (AR-2097-G)	67
IV.1.2. Feldespato potásico (FC-100)	71
IV.1.3. Arena silícea	77
IV.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL GRES PORCELÁNICO ...	79
IV.2.1. Preparación y cocción de piezas	79
IV.2.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)	82
IV.2.3. Curvas de gresificación	83
IV.2.4. Estudio de la cinética de cristalización	88
IV.2.5. Evolución mineralógica: difracción de rayos-X	94
IV.2.5.1. Análisis de fases por el método Rietveld	98
IV.2.6. Evolución de la microestructura durante el proceso de cocción	109
IV.2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	109

IV.2.7. Propiedades mecánicas	122
V. CONCLUSIONES	133
VI. BIBLIOGRAFÍA	139
VII. ANEXO	157
VII.1. PUBLICACIÓN N° 1: J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Effect of firing temperature on sintering porcelain stoneware tiles. Ceramics International 34 (2008) 1867-1873	159
VII.2. PUBLICACIÓN N° 2: M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 1647-1652	169
VII.3. PUBLICACIÓN N° 3: J. Martín-Márquez, Á. G. De La Torre, M. A. G. Aranda, J. Ma. Rincón, M. Romero, Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) 1, 229-234	177
VII.4. PUBLICACIÓN N° 4: J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 7, 1599-1607	185
VII.5. PUBLICACIÓN N° 5: J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware, Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 3063-3069	197
VII.6. DOCUMENTACIÓN COMPLEMENTARIA. Estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (TEM/HREM) del gres porcelánico de composición P sintetizado para este trabajo de Tesis Doctoral ...	207

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Gres porcelánico. Generalidades

El cambio en la tecnología de cocción de plaquetas cerámicas, desde la tradicional bicocción al proceso rápido de monococción, que se produjo entre finales de los años setenta e inicio de los ochenta, produjo cambios importantes en las técnicas de producción de pavimentos y revestimientos cerámicos. Tales innovaciones mejoraron la tecnología global, las plantas de producción y, en particular, los hornos, así como las características de las materias primas (1).

Después del desarrollo de la cocción rápida, la segunda gran revolución del sector cerámico se basó en la concepción del gres porcelánico, producto que surgió hacia finales de la década de los 70 en el distrito de Saussolo (Italia), coincidiendo con el inicio de la gran reconversión tecnológica en el sector cerámico con la introducción del horno de rodillos. La aparición del producto en España tuvo lugar una década después. En concreto, Pamesa comienza su fabricación en 1988, sucediéndole Porcelanatto en 1989 y posteriormente, ya en la década de los 90, el resto de empresas. En la Figura 1 se representa la evolución de la producción de gres porcelánico en España, durante los años 1996-2009. Puede observarse que al amparo del boom inmobiliario acaecido en el periodo 2002-2006, la producción de gres porcelánico experimentó un crecimiento exponencial, de modo que la producción en el año 2006 se duplicó con respecto a la del año 2002. Sin embargo, el colapso financiero internacional, la mala situación de la economía mundial y el estallido de la burbuja inmobiliaria en España llevaron a que el sector azulejero nacional entrara de lleno en la crisis más compleja de su historia.

El gres porcelánico no ha quedado al margen de esta crisis, aunque ha seguido realizando un gran esfuerzo comercial dirigido a la exportación y, según el estudio elaborado por Construcción Alimarket, habría movido unos 80 Mm² en 2009, frente a los 118 Mm² de dos años antes. No obstante, si se considera la producción global de la baldosa cerámica que se muestra en la Figura 2, se puede destacar que el gres porcelánico es el único material que ha visto aumentar su cuota de producción, a expensas principalmente de la fabricación de

gres esmaltado también en monococción. Posiblemente, a esta tendencia ha contribuido el desarrollo de la tecnología de decoración, que ha permitido obtener productos de gres porcelánico con una textura semejante a la de la piedra natural, especialmente mármol y granito, pero con un precio generalmente más bajo. Técnicamente, el gres porcelánico presenta propiedades similares o superiores a los granitos (2), con la ventaja de que es un material más ligero.

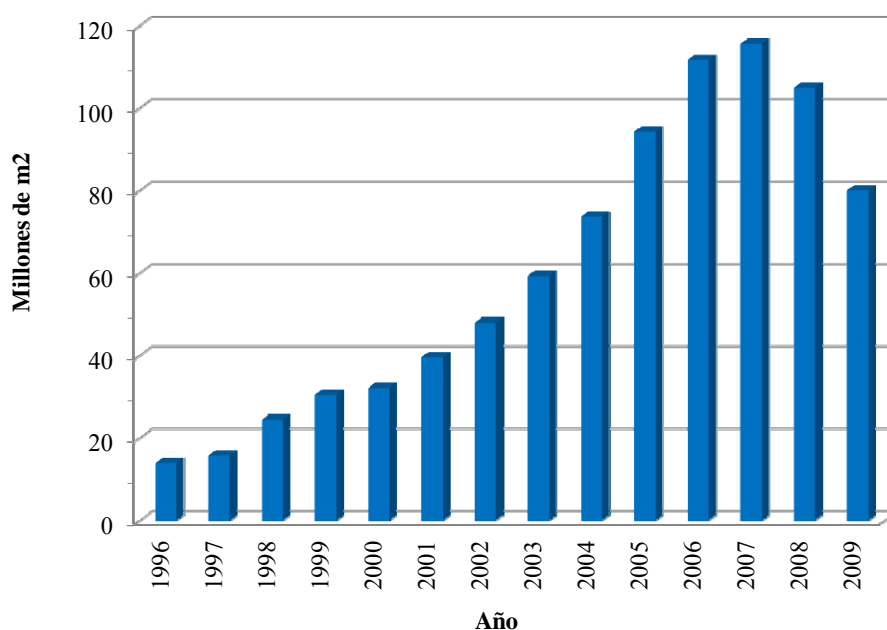


Figura 1. Evolución de la producción del gres porcelánico en España (en millones de m²) según datos suministrados por ASCER (3).

Pero volviendo a sus orígenes, conviene recordar en qué consiste básicamente un gres porcelánico y cómo se procesa. El adjetivo *porcelánico*, añadido al sustantivo *gres* y derivado del sustantivo *porcelana*, es clave para definir y entender en qué consiste este producto. El sustantivo *porcelana* se cree que procede de la palabra portuguesa *porcellana* y se piensa que, en su origen, denotaba productos manufacturados a partir de la concha madre perla (4).

Como es bien sabido, la introducción de la porcelana en Europa supuso una revolución científica y tecnológica en el siglo XVIII, que vino acompañada de intrigas palaciegas, espionajes industriales, intereses económicos..., en los cuales todavía los historiadores tienen un fascinante mundo de investigación (5). Aunque se tienen datos de que a partir de

composiciones de porcelana se llegaron a realizar suelos en algunos palacios de la época, el hecho cierto es que la mayor parte de la aplicación de la porcelana fue en objetos de vajilla de mesa, decorativos y artísticos, para disfrute de la nobleza (6).

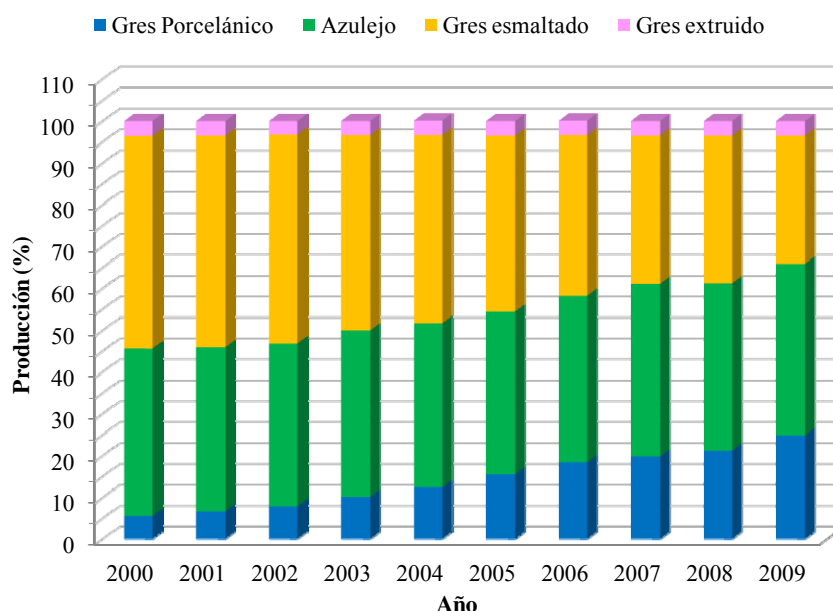


Figura 2. Evolución de la cuota de producción de los diferentes tipos de baldosa cerámica, según datos suministrados por ASCER (3).

Revisando la historia del desarrollo tecnológico de la porcelana en Europa se concluye que aunque había muchos tipos de porcelana, la más generalizada era la denominación *triaxial* realizada a partir de pastas de cuarzo, feldespato y caolín (7). Así pues, originalmente el gres porcelánico, en sentido estricto, es aquel que se formula con criterios muy semejantes a los de la porcelana tradicional: mezclas de arenas cuarcíferas, feldespatos y arcillas, fundamentalmente caoliníticas.

Respecto a su microestructura, la mayor parte de las porcelanas triaxiales están constituidas por una red de cristales alargados y sumamente pequeños de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), vidrio de tipo feldespático y cuarzo residual. Básicamente, ésta es también la microestructura del gres porcelánico, que se obtiene a temperaturas mayores que el gres convencional, entre 1200°C - 1300°C , precisamente para asegurar un buen crecimiento de los cristales de mullita.

Estudios recientes han mostrado la formación de dos tipos de micro-regiones, de diferente composición, durante el proceso de cocción de la porcelana. Estas regiones están constituidas por aglomerados puros de arcilla y por zonas enriquecidas en feldespato. Durante el ciclo térmico, estas regiones reaccionan para formar dos tipos de mullita. Los cristales de mullita derivados de recintos de aglomerados puros de arcilla tienen forma cúbica y son denominados mullita primaria, ya que aparecen a menor temperatura que los cristales de mullita formados en zonas enriquecidas en feldespato. Éstos últimos se denominan mullita secundaria y tienen forma de agujas. Iqbal y Lee han sugerido la siguiente denominación (Tabla I) para los diferentes tipos de cristales de mullita (8, 9).

Tabla I. Notación de los diferentes tipos de mullita según Iqbal y Lee (8, 9).

	Tipo	Relación de aspecto
Mullita primaria	I	1-3:1
Mullita secundaria	II	3-10:1
	III	30-40:1

La proporción de cristales de los diferentes tipos de mullita en gres porcelánico es muy importante, ya que se ha observado un aumento considerable de la resistencia y de la tenacidad de fractura en porcelanas con mullita del tipo III.

La Figura 3 muestra la localización de diferentes materiales cerámicos en el diagrama triaxial arcilla-cuarzo-feldespato. Entre los diferentes tipos de materiales cerámicos de construcción, el gres porcelánico representa el producto que reúne los estándares cualitativos más altos. Gracias a las modernas y avanzadas tecnologías de producción, con la inclusión del proceso de atomizado, que logran pastas homogéneas, monolíticas y vitrificadas, es posible desarrollar un material de uso universal cuyas características incluyen:

a) *Aspectos técnicos*, tales como alta resistencia a la abrasión (dureza superficial), a la helada, a la flexión, a los agentes químicos, baja porosidad (la norma ISO 13006 prescribe un máximo de absorción de agua de 0,5% clase BIa), así como

b) *Aspectos estéticos de gran belleza*, ya que se puede presentar pulido, prensado con múltiples cargas, diferentes colores y diseños, vidriado, orientados a la imitación de las piedras naturales, granitos, mármoles, etc (10), de manera que las variaciones de tipo comercial son ilimitadas.

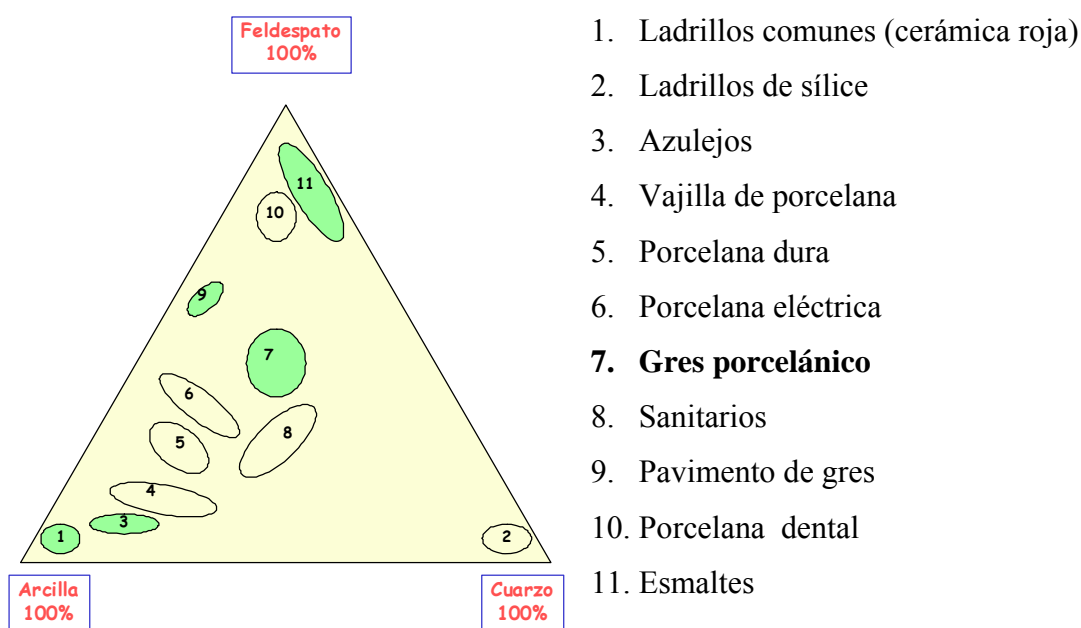


Figura 3. Localización de diferentes materiales cerámicos en el diagrama triaxial arcilla-cuarzo-feldespato (en verde se señalan los materiales cerámicos de construcción).

Inicialmente, el gres porcelánico - típicamente no vidriado y con un limitado rango de colores - fue utilizado sólo para el pavimento de áreas industriales o de suelos de tránsito pesado (Figura 4a y 4b). Posteriormente, los nuevos sistemas de decoración hicieron posible mejorar su apariencia estética y con ello la ampliación del mercado al pavimento y revestimiento de interiores y exteriores de áreas comerciales, edificios, casas, etc (Figura 4c y 4d).



a) alto tránsito pesado (tipo 6, GBC)



b) alto tránsito peatonal (tipo 5, GBC)



c) bajo tránsito (tipo 2, GBC)



d) bajo tránsito (tipo 3, GBC)

Figura 4. Tipos de gres porcelánico según la Guía de la Baldosa Cerámica (GBC) (11).

I.2. Materias primas utilizadas en la obtención de gres porcelánico

Las materias primas para la producción del gres porcelánico, que en España e Italia son mayoritariamente de importación, son básicamente una selección de arcillas illítico-caoliníticas, caolines, feldespatos sódicos/o potásicos, cuarzo y/o arenas feldespáticas. Además de estas materias primas básicas, existen otros componentes minoritarios, llamados aditivos, que no siempre se utilizan y que son introducidos en la pasta para modificar sus características, como fundentes energicos que aumentan la fusibilidad de la pasta tales como talco, espodumena, carbonato de calcio, wollastonita, etc., y colorantes como pigmentos inorgánicos naturales, pigmentos calcinados, sales complejas solubles, etc.

La Tabla II muestra el intervalo de composición típico del gres porcelánico. La proporción y el tipo de materias primas que forman parte de la composición, han de ser seleccionadas cuidadosamente para obtener piezas cocidas de muy baja porosidad a la temperatura de cocción (alto grado de sinterización).

Tabla II. Intervalo de composición típico del gres porcelánico (13).

Materias Primas		Intervalo de variación (%)
Básicos	Arcillas	25-55
	Feldespatos	35-50
	Arenas feldespáticas	0-20
	Caolines	0-20
Aditivos	Fundentes enérgicos	0-4
	Colorantes	0-8

Otro componente utilizado en la obtención del gres porcelánico, que sin embargo no se considera normalmente durante el procesado, es el agua utilizada en la barbotina. Es común en la industria usar agua potable, la cual contiene una amplia variedad de cationes, incluyendo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+} , además de una amplia variedad de compuestos químicos que variarán en función de la localidad. Incluso utilizando agua urbana bien controlada, el nivel de estos iones pueden variar, conduciendo a fluctuaciones en la reología y plasticidad de las pastas.

I.2.1. Arcillas illítico-caoliníticas

La arcillas son las materias primas base de cualquier composición de productos de cerámica tradicional. Su función es la de favorecer la operación de conformado y la de proporcionar a la pieza en crudo una resistencia mecánica suficiente para resistir las tensiones que debe soportar antes de la cocción y unas propiedades en cocido adecuadas al producto que se desea fabricar.

Para la fabricación del gres porcelánico se emplean normalmente las arcillas denominadas “*ball clay*”. El término “*ball clay*” designa a cualquier arcilla sedimentaria de moderada a elevada plasticidad, cuyo color después de la cocción es más o menos blanco. Su color en crudo suele ser oscuro debido a la materia orgánica que contienen, pudiendo en ocasiones llegar a ser completamente negras.

Mineralógicamente estas materias primas están constituidas, esencialmente, por minerales de la arcilla (caolinita, illita y montmorillonita) y cuarzo. El mineral de arcilla más usual es la caolinita. La caolinita es un silicato laminar compuesto de una capa de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ y de una capa de $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{+2}$. La fórmula teórica de la caolinita es $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, frecuentemente expresada como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El porcentaje de óxidos colorantes (principalmente, de hierro y titanio) no debe ser muy elevado ya que afecta a la blancura de la composición cerámica. Lógicamente, los límites máximos de aceptación son función del tipo de producto que se fabrique. Así pues, las arcillas utilizadas para obtener gres porcelánico esmaltado raramente superan el 2,0% en $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, mientras que las arcillas empleadas para fabricar gres porcelánico técnico no suelen superar el 1,5%, en ambos óxidos.

Por otro lado, si se consideran las propiedades cerámicas de estas arcillas, la plasticidad, determinada como límites de Atterberg, suele ser media (20-30%) o alta (>30%), mientras que su capacidad de fusión es generalmente alta (absorción de agua <2% a la temperatura de cocción de 1220°C).

Las arcillas illítico-caolínicas favorecen la operación de conformado ya que confieren plasticidad a la pieza en crudo, proporcionando a la pieza obtenida una resistencia mecánica suficiente para resistir las tensiones que debe soportar antes de la cocción. Además, este tipo de arcillas confieren una alta resistencia mecánica a la pieza cocida ya que son los responsables de la formación de la fase cristalina mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

I.2.2. Feldespatos

Los feldespatos desempeñan en las pastas de gres porcelánico el papel de fluidificantes o fundentes, ya que proporcionan las primeras fases líquidas que aparecen durante la cocción. Estas fases líquidas rodean a las partículas más refractarias, aproximándolas mediante fuerzas de tensión superficial que se generan en los poros más finos, hecho que provoca la contracción de la pieza. Así pues, los feldespatos son los responsables iniciales del proceso de densificación o sinterización que mayoritariamente contribuye a disminuir la porosidad de las piezas y a conferirles las propiedades deseadas.

Los feldespatos alcalinos (sódicos, potásicos o sódico-potásicos) son los más empleados en la industria cerámica. El feldespato sódico puro se denomina albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), mientras que el potásico puro se denomina ortoclasa ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Los feldespatos alcalinos, sin embargo, raramente se presentan puros y es frecuente encontrarlos en forma de cristales mixtos por medio de soluciones sólidas (Figura 5). El uso de otro tipo de feldespatos es prácticamente imposible debido a su elevada temperatura de fusión, al intervalo de cocción tan reducido que aportan y/o a su elevado coste.

Los feldespatos comerciales son rocas compuestas por uno o varios minerales de feldespato (albita, ortoclasa, etc) y otros minerales no feldespáticos, tales como cuarzo y arcilla (caolinita, principalmente). Dentro de los feldespatos alcalinos, se designa como “potásico” a aquel que contiene más de un 8-10% en peso de K_2O , como “sódico” a aquel que contiene más de un 5-7% de Na_2O y como “sódico-potásico” al mineral cuya suma de K_2O y Na_2O sea mayor del 7% y no se incluya en los dos grupos anteriores. Dentro de los feldespatos alcalinos, son los sódicos los mayoritariamente empleados en la fabricación del gres porcelánico, debido a que presentan un punto de fusión inferior al de los feldespatos potásicos. En general los feldespatos potásicos proporcionan menores pendientes en las curvas de contracción lineal/Temperatura y, por lo tanto, un intervalo de cocción más amplio que los feldespatos sódicos (14).

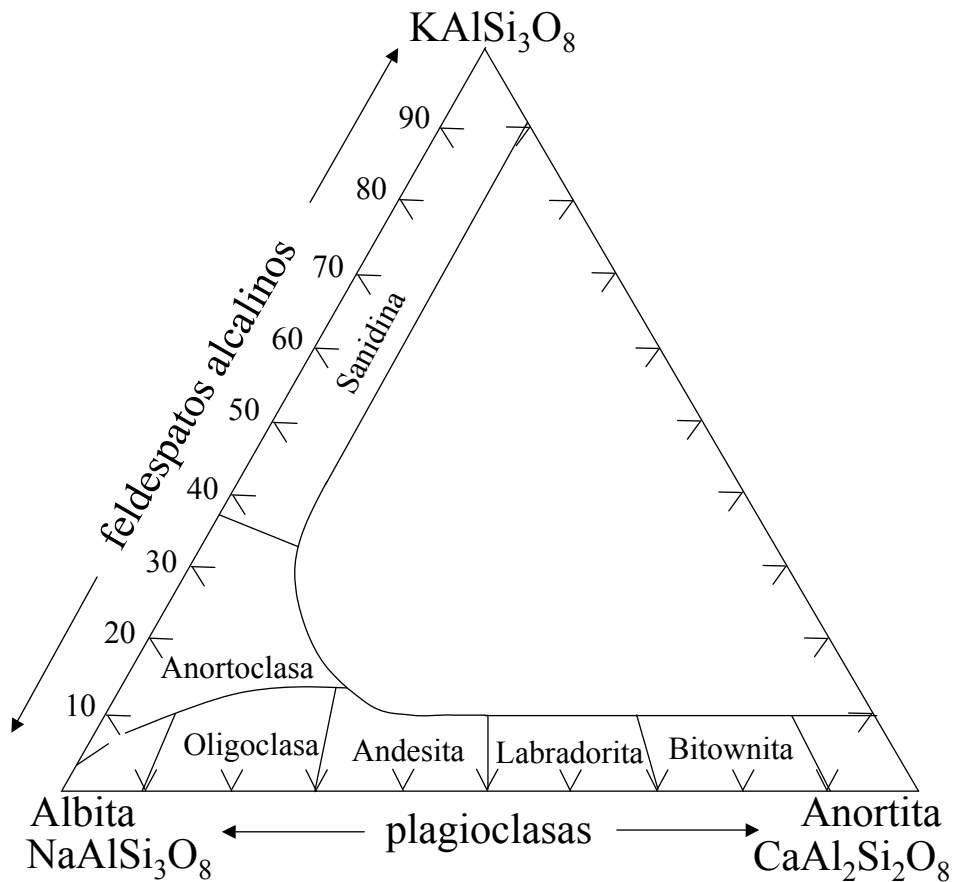


Figura 5. Diagrama de fases del sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (13).

I.2.3. Cuarzo y/o arenas feldespáticas

El cuarzo y/o arenas feldespáticas tienen una función de relleno en la microestructura y, además, confieren a la pieza cocida una mayor resistencia mecánica. Sin embargo, el cuarzo sin disolver es a menudo responsable del deterioro de las propiedades mecánicas como resultado de la transformación β -cuarzo \leftrightarrow α -cuarzo a 573 °C durante el proceso de enfriamiento. Esta transformación resulta en una disminución en volumen del 2% (15), que puede causar en la pieza cerámica grietas.

Las composiciones del gres porcelánico pueden estar libres de cuarzo y/o arenas feldespáticas, aunque el uso de esta materia prima para fabricar dichos productos es muy

frecuente. En general, esta materia prima actúa como desgrasante de las pastas cerámicas, reduciendo su plasticidad y mejorando la compacidad (siempre que no haya un exceso de partículas gruesas) y permeabilidad de las piezas conformadas. Asimismo, su adición produce normalmente un aumento de la refractariedad y una disminución de la contracción durante la cocción. Sin embargo, debido a que la relación entre los componentes plásticos (arcillas y caolines) y los desgrasantes suele estar ya equilibrada con la introducción de los feldespatos, su función primordial en las composiciones de gres porcelánico no es la de desgrasante.

Una de las principales funciones, y si no la más importante, de las arenas feldespáticas y del cuarzo es reducir el coste global de la composición cerámica. Además, suelen proporcionar una mayor blancura a la pasta cocida debido a que, por un lado, se está introduciendo una materia prima con bajo contenido en impurezas colorantes y, por otro, los cristales de cuarzo no disueltos en el seno de la fase vítrea pueden actuar como opacificantes.

I.2.4. Caolines

El caolín es una roca masiva compuesta de un porcentaje variable de material arcilloso, que debe ser blanco o muy débilmente coloreado y estar constituido en esencia por silicatos aluminicos hidratados de composición aproximada a la expresada por la fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16). Aunque los caolines no están siempre presentes en las pastas de gres porcelánico, estos materiales se han considerado en nuestro caso como básicos, ya que en algunos casos pueden llegar a suponer el 20% de la composición.

La principal función de los caolines es la de mejorar la blancura en las piezas cocidas de gres porcelánico. El mecanismo de blanqueo de los caolines es doble. Por un lado, los cristales de mullita formados además de opacificar ocuyen en su estructura el óxido de hierro. Por otro lado, estos materiales incorporan en su composición una cantidad de impurezas colorantes inferior a la de las arcillas naturales (normalmente, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$ y $\text{TiO}_2 < 0,5\%$) (14).

Otras funciones secundarias de estos materiales son disminuir el coeficiente de dilatación de la pieza cocida y aumentar su resistencia mecánica, debido a la formación de la fase mullita.

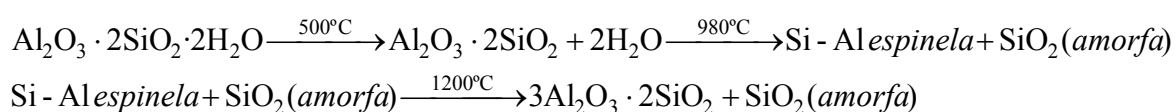
I.3. Proceso de producción de gres porcelánico

El proceso productivo del gres porcelánico puede resumirse de la siguiente manera:

- 1) Extracción, molienda en agua y atomización de materias primas.
- 2) Prensado del polvo atomizado, en húmedo o en seco, por medio de prensas hidráulicas a presiones entre 35-50MPa.
- 3) Deshumidificación de las piezas en secadores.
- 4) Cocción en horno de rodillos a temperaturas entre 1200°-1300°C.
- 5) Selección y embalaje (17).

El gres porcelánico puede ser pulido posteriormente. Esta operación aumenta la calidad estética del producto pero, por otro lado, reduce las características técnicas superficiales. El pulido de la parte superficial revela la porosidad total, que no favorece ni a la resistencia al manchado ni a la limpieza.

A lo largo del proceso de cocción, la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), illita o minerales micáceos y feldespatos desaparecen, quedando el cuarzo y formándose mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) como producto final de las transformaciones de la metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) formada en el proceso de pérdida de grupos hidroxilos en los materiales caoliníticos (18) según las siguientes reacciones (19):



Las transformaciones de fases se expresan en forma de reacciones químicas aproximadas o genéricas para facilitar su explicación. Sin embargo, las reacciones arriba expuestas no están exactamente balanceadas ya que son más o menos no-estequiométricas. Más aún, las impurezas de la pasta inicial puede dar lugar a la formación de una fase líquida durante la cocción que puede variar la temperatura de formación de cada fase y su cantidad; es decir, la secuencia detallada de estas reacciones químicas es muy complicada, dependiendo de factores como la composición de las materias primas, características de los polvos y condiciones de fabricación.

En la primera etapa puede observarse, por diversas técnicas (ATD, TG,...), la pérdida de agua de la estructura y la formación de metacaolinita. Se piensa que la cinética de deshidroxilación es de primer orden, con una velocidad de deshidroxilación directamente proporcional al área superficial del caolín (20, 21).

Más aún, el proceso de la deshidroxilación de la caolinita es un proceso endotérmico que va acompañado por una reorganización del aluminio, coordinado octaédricamente en la caolinita, a aluminio que esta vez se coordina en su mayoría en lugares tetraédricos en la metacaolinita (20, 21, 22, 23, 24). A continuación la sílice amorfa se expulsa y tras un sucesivo tratamiento térmico se origina la mullita (25). La sílice amorfa liberada durante la descomposición del metacaolín es muy reactiva, posiblemente asistida por la formación de un fundido eutéctico a $\sim 990^{\circ}\text{C}$. En cuanto a la estructura exacta de la especie espinela, actualmente continúa a debate (26, 27, 28).

La mayoría de las reacciones que ocurren durante la formación de gres porcelánico son procesos gobernados cinéticamente. Debido a que los ciclos industriales son muy cortos (desde temperatura ambiente hasta temperatura ambiente en 60min), no es posible alcanzar el equilibrio termodinámico. Por lo tanto, es muy común que el producto acabado contenga cristales de cuarzo y de feldespato que no se han transformado completamente.

En general, el gres porcelánico está compuesto por aproximadamente un 55-65% en masa de fase amorfa, 20-25% de cuarzo y 12-16% de mullita (29). Por tanto, las fases cristalinas en el gres porcelánico son las mismas que las encontradas en porcelanas. El gres porcelánico, sin embargo, es fabricado con ciclos de cocción mucho más rápidos que las

porcelanas (60min comparado a 24h o más). Por consiguiente, en este caso la mullita no puede ser cuantificada con precisión a partir de los diagramas de fase, porque estos reflejan únicamente situaciones de equilibrio termodinámico.

Este hecho, junto con la reciente aparición en el mercado del gres porcelánico, explica la ausencia de estudios que relacionen de una manera sistemática la proporción de fases cristalinas y la microestructura de las piezas cocidas con las propiedades mecánicas del producto final.

A pesar del gran interés comercial en pavimentos de gres porcelánico, se ha llevado a cabo muy poca investigación de carácter científico en este campo, dejando significativas oportunidades para la investigación y estudio, particularmente en cuanto a la evolución microestructural y de fases y su relación con las propiedades mecánicas.

I.4. Estado del arte en la investigación de gres porcelánico

Al inicio del presente trabajo de Tesis Doctoral, se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva con el fin de determinar los últimos avances, que en aquel momento existían en la investigación de gres porcelánico, encontrándose que eran muy pocos los trabajos publicados que abordaran, de manera científica, el estudio del proceso de obtención de gres porcelánico. En la Figura 6 se pueden ver de forma gráfica la evolución que ha experimentado el número de trabajos publicados sobre gres porcelánico. La primera publicación aparece en el año 1987 (30), pero la producción científica en los primeros años es muy baja y en el periodo 1987-1997 sólo se contabilizan una docena de trabajos, lo que equivale a prácticamente a una media de 1 trabajo/año. En el año 1998 la producción científica comienza a aumentar, en dicho año se publican seis trabajos y esta tendencia se mantiene hasta la actualidad, con una media en el periodo 1998-2012 de 9 publicaciones/año.

La Figura 7 muestra una clasificación temática de los trabajos sobre gres porcelánico publicados y su evolución en el periodo 1987-2001. Al comienzo de este estudio, en el año 2001, se habían publicado 47 trabajos que, en cuanto a su temática, se podrían agrupar en cuatro bloques: Generalidades, Materias Primas, Procesado y Ciencia Básica.

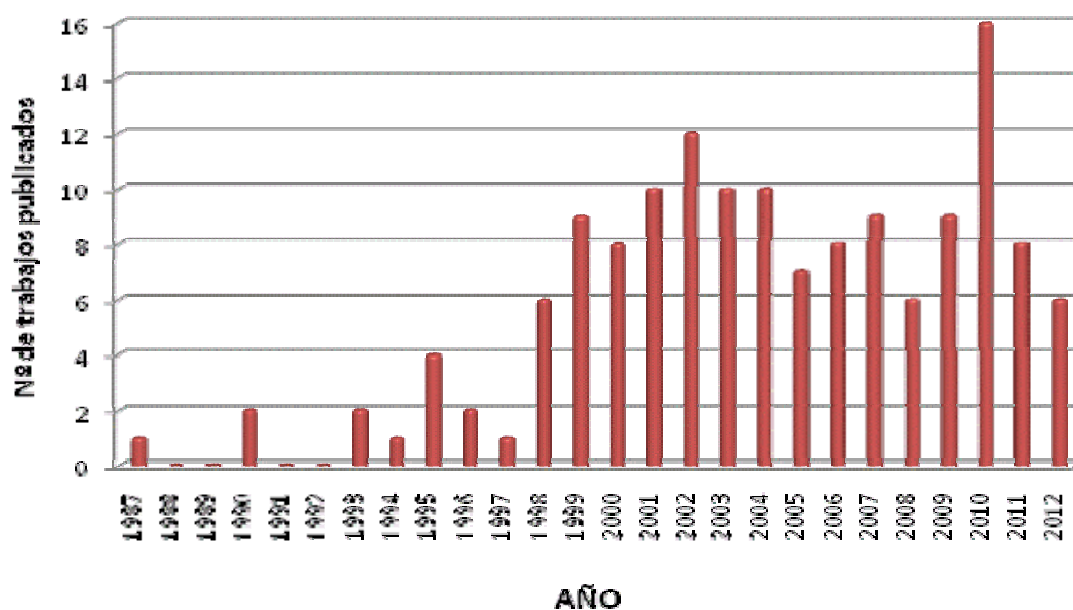


Figura 6. Evolución del número de trabajos publicados sobre gres porcelánico.

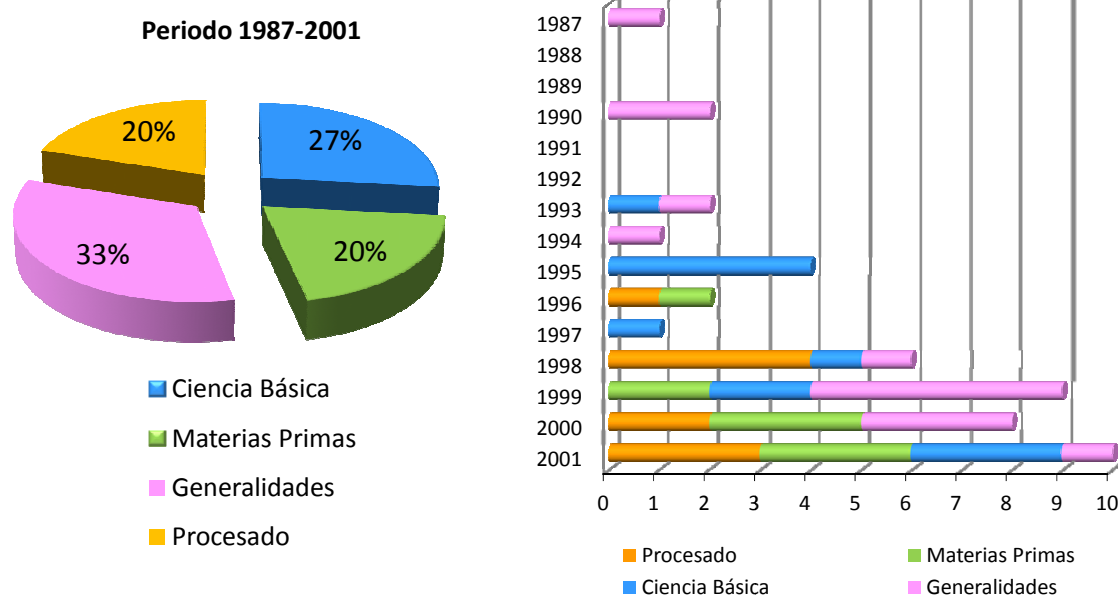


Figura 7. Clasificación temática de los trabajos sobre gres porcelánico publicados y su evolución en el periodo 1987-2001.

Los trabajos que se publican en los primeros años pertenecen a la categoría *Generalidades*, en la que se engloban los artículos que exponen una mera descripción de las características tecnológicas del gres porcelánico, sin profundizar en aspectos científicos que justifiquen sus propiedades (31, 32, 33, 34, 35, 36), o trabajos de *Mercado*, en los que se analiza la producción de gres porcelánico en términos económicos, así como los datos de desarrollo y ventas del producto y su proyección futura (37, 38, 39, 40).

Bajo el epígrafe *Materias Primas* se agrupan por una parte trabajos que presentan las características de las materias primas básicas utilizadas en la producción de gres porcelánico (41, 42), y estudian su efecto sobre el proceso de sinterización (42, 43, 44), o bien trabajos presentados mayormente por compañías mineras, en los que detallan las características y bondades de sus materias primas frente al proceso de fabricación del gres porcelánico (45, 46). En varios de estos trabajos se analiza el efecto que ejercen diferentes tipos de materias primas fundentes sobre la temperatura, intervalo de cocción y deformación pirolástica de pastas de gres porcelánico. Los feldespatos potásicos aportan un amplio intervalo de cocción, pero proporcionan temperaturas de cocción excesivamente elevadas. Por otro lado, el uso abusivo de compuestos de naturaleza magnésica, aunque reducen considerable la temperatura de cocción de las pastas cerámicas puede llegar a generar diversos tipos de problemas asociados a la reducción del intervalo de cocción y al aumento de la deformación pirolástica. Los feldespatos sódicos presentan un comportamiento intermedio y proporciona intervalos de cocción suficientemente amplios, temperatura de cocción adecuada y escasa tendencia a la deformación pirolástica, pero un porcentaje elevado de feldespato sódico da lugar a una reducción de propiedades debido a la presencia excesiva de fase líquida. Por tanto, un aspecto que en este periodo despertaba gran interés era encontrar el feldespato o la combinación de feldespatos más adecuada para la formulación de pastas de gres porcelánico (14, 47, 48).

El desarrollo del gres porcelánico de pasta blanca en España fué un reto implantado desde Italia, como país líder mundial en la fabricación de este tipo de baldosas. La introducción de este material en la producción española supuso el inconveniente de la necesidad de recurrir a materias primas de importación (arcillas de cocción blanca y feldespatos sódicos, principalmente). Uno de los retos que en ese momento se planteaban era la necesidad de reformar los productos de cocción roja, cuyas características de porosidad se encuentran

entre el 3 y el 5% de absorción de agua, hacia materiales con porcentajes inferiores al 0,5%. En este contexto, algunos grupos de investigación desarrollaron pastas de gres porcelánico utilizando sólo materias primas de cocción roja, pero manteniendo todas las características necesarias para ser definido como tal, por su práctica nula porosidad y su elevada resistencia mecánica, pudiéndose catalogar como gres porcelánico de pasta roja (49).

La sección *Procesado* contiene aquellos artículos que analizan cómo las instalaciones industriales fueron evolucionando para adaptarse a las necesidades de fabricación de gres porcelánico y obtener un producto cada vez más competitivo en los mercados mundiales (50, 51, 52, 53) y estudian cómo las diferentes etapas del proceso afectan a determinadas características del material. Por ejemplo, la influencia de la micronización de las materias primas sobre el comportamiento a la sinterización (54), el efecto del ciclo de prensado sobre la tendencia a la laminación de las piezas prensadas (55, 56) o la influencia de la etapa de acabado sobre las propiedades tecnológicas superficiales del gres porcelánico (57, 58, 59, 60).

Finalmente, el cuarto bloque contiene a los trabajos denominados de *Ciencia Básica*, en los que a través de metodología científica se llegan a resultados que contribuyen a la ampliación del conocimiento sobre el gres porcelánico. Al comienzo de este trabajo de investigación, los trabajos incluidos en esta categoría se ocupaban básicamente de la caracterización de las pastas durante la sinterización, mediante la determinación de diferentes propiedades físicas y tecnológicas como densidad, porosidad, contracción lineal o absorción de agua (61, 62, 63, 64) o de la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas del gres porcelánico (65, 66, 67, 68, 69, 70).

En este sentido, Dondi y col. (71) investigan la correlación entre composición química de la pasta y las transformaciones térmicas de sus componentes con la microestructura y propiedades mecánicas de los productos cocidos. Los resultados muestran que un mayor contenido de alúmina en la pasta favorece la formación de porosidad abierta y la cristalización de mullita, a la vez que la cantidad de fase amorfa es menor. Estas características microestructurales dan lugar a diferentes propiedades mecánicas. Las pastas que están más vitrificadas presentan mayor resistencia a flexión, pero su mayor cantidad

de fase vítrea las hace más rígidas, por lo que exhiben mayor módulo de elasticidad a igual valor de resistencia a flexión. Los autores concluyen que la resistencia a flexión está directamente relacionada con la resistencia a la abrasión profunda, por lo que parecería posible el poder predecir la resistencia a la abrasión en función de la resistencia a flexión.

Es necesario señalar que en estos últimos trabajos, la influencia de la microestructura sobre las propiedades mecánicas se analiza básicamente en base al porcentaje de las diferentes fases cristalinas y a la porosidad de las piezas, pero ninguno de los trabajos tiene en consideración la morfología y relación de aspecto de los cristales de mullita formados.

Finalmente, algunos trabajos dentro de este apartado estudian la influencia de la composición química sobre la microestructura (desarrollo de fases, porosidad y densidad) y propiedades mecánicas de las baldosas de gres porcelánico. Dondi y col. (72), realizan una revisión de las composiciones químicas de las baldosas de gres porcelánico fabricadas en Italia, y clasifican las composiciones en tres grupos: alto contenido en sílice (>71%) con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0,29$; bajo contenido en sílice (<68%) con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 0,31$; y contenido medio en sílice (68-70%) con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,29-0,31$. La composición más usual es la formulada con contenidos medios de sílice y que están compuestas por 55-65% fase amorfa, 20-25% cuarzo y 12-16% de mullita. Los resultados de la investigación muestran que el contenido en cuarzo está directamente relacionado con el contenido en sílice de la pasta, mientras que el porcentaje en mullita no varía mucho con la composición. Aproximadamente se forma la mitad de mullita de la que podría formarse si toda la cantidad de alúmina disponible en la pasta se transformara en mullita durante la cocción. La densidad de las piezas cocidas se encuentra en el intervalo 2,3-2,4 g/cm³, sin que se detecte una relación clara con respecto a la composición química de las baldosas. Finalmente, las propiedades mecánicas parecen depender mayormente de la compacidad del material: a mayor densidad, mayor módulo de elasticidad y módulo de rotura. Sin embargo, se observa una correlación positiva entre la resistencia mecánica y el contenido de alúmina (y mullita) en las piezas.

La Figura 8 muestra una clasificación temática de los trabajos publicados sobre gres porcelánico y su evolución en el periodo 2002-2012. Se observa como en este periodo hay un mayor interés en profundizar en el conocimiento científico del gres porcelánico, a la

vez que el resto de bloques temáticos, especialmente los que se refieren a consideraciones generales (73, 74, 75, 76) y datos de mercado, pierden relevancia.

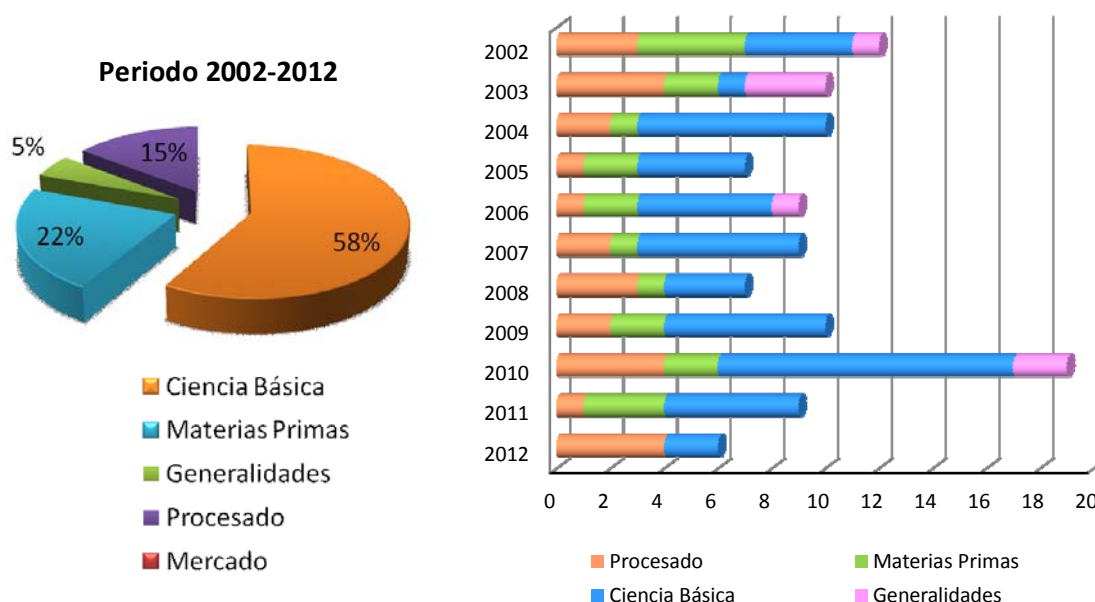


Figura 8. Clasificación temática de los trabajos publicados sobre gres porcelánico y su evolución en el periodo 2002-2012.

Al contrario que ocurriera en el periodo anterior, durante estos años el número de trabajos publicados en los bloques *Materias Primas* y *Procesado* ya no son equiparables. El notable crecimiento en producción que experimentó el gres porcelánico a finales de la década de los 90 y las expectativas de evolución con respecto al resto de tipos de baldosa cerámica, levantó el interés de diferentes grupos minero-industriales que se vieron apremiados a realizar un esfuerzo constante de investigación para poner a punto materias primas adecuadas a las nuevas exigencias de producción (77, 78, 79) y para intentar ofrecer a los fabricantes de sus países composiciones de gres porcelánico formuladas a partir de materias primas nacionales, para así aminorar el coste asociado a la importación de las mismas (80, 81, 82, 83, 84, 85). Pero indudablemente, el aspecto que mayor interés ha despertado en la última década en lo referente a materias primas ha sido la posibilidad de disminuir la temperatura de cocción del gres porcelánico. Bertoni y col (86) formularon una serie de pastas en las que variaban alternativamente las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ hasta alcanzar composiciones extremas. La relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ es un parámetro

fundamental en la definición del comportamiento en la cocción, de forma que cuanto mayor es la proporción, menor es la temperatura de sinterización. Pero en contrapartida, el intervalo de gresificación es menor y resultan materiales más frágiles con menores valores de resistencia a flexión. En este sentido, se realizaron diferentes investigaciones con el objetivo de evaluar la posibilidad de utilizar fundentes alternativos en sustitución parcial de los feldespatos en pastas de gres porcelánico (87, 88).

Así, Dondi y col. (89) estudiaron la influencia de los silicatos de magnesio, como promotores de la sinterización, en el comportamiento tecnológico de piezas de gres porcelánico. La comparación de las propiedades tecnológicas de las piezas cocidas destacó una mayor reactividad durante la sinterización de las composiciones que contienen silicatos de magnesio, que parece estar conectada con una cantidad mayor y una menor viscosidad de la fase líquida formada a alta temperatura.

Por su parte, Esposito, Jazayeri, Salem y col. (90, 91, 92, 93) estudiaron la posibilidad de utilizar nefelina-sienita como sustituto parcial del feldespato sódico en proporciones del 5, 10 y 15,66% en una pasta de gres porcelánico. La adición de nefelina-sienita disminuye la viscosidad de la fase vítrea, lo que a su vez provoca un aumento de la velocidad de contracción y mejora el proceso de sinterización, reduciendo considerablemente el tiempo necesario para obtener un valor de absorción de agua $<0,5\%$. Las piezas cocidas presentan una distribución de poros más estrecha, la microestructura es más homogénea y tienen menor cantidad de fase vítrea, lo que origina una mejora de las propiedades mecánicas. Los mejores resultados se alcanzan con un 5% de nefelina-sienita, porcentajes mayores reducen drásticamente el intervalo de estabilidad dimensional de las piezas, por lo que no se consideran adecuados.

Otra línea de investigación encaminada a disminuir la temperatura de cocción del gres porcelánico ha sido el empleo de arcillas ilíticas (94, 95). El mayor contenido en ilita en la composición determina un mayor porcentaje de fase vítrea y menores valores de absorción de agua. Sin embargo, la contracción lineal disminuye debido a la deformación pirolástica.

Actualmente, la producción mundial en el campo de baldosa cerámica va orientada hacia una mayor producción de baldosas a partir de arcillas de cocción blanca. La carencia de arcillas nacionales que cumplieran los rigurosos requerimientos para su utilización en gres porcelánico, fue en su día el motivo por el que la industria cerámica de fabricación de baldosas de gres porcelánico optó por la importación de este tipo de materias primas, pese a su mayor coste económico asociado. Sin embargo, hoy en día, en las arcillas de importación ha disminuido significativamente el suministro de arcillas blancas de alta alúmina con valores de óxido de aluminio comprendidos entre 30-35% y, de óxido de hierro, por debajo del 1%. Parece ser que los depósitos mineros empiezan a decaer y, de hecho, a día de hoy, prácticamente ningún proveedor de arcillas importadas es capaz de suministrar arcillas de alta alúmina. Por otro lado, según los datos de la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER), la mayor parte de la fabricación nacional de gres porcelánico ha dejado de ser gres porcelánico técnico (pulido) para pasar a ser en su mayoría gres porcelánico esmaltado o incluso laminado, producto que poseen menores restricciones técnicas respecto a lo que a la coloración del soporte cocido se refiere. Por este motivo, los estudios más recientes están encaminados a evaluar la dependencia de algunas propiedades físicas del gres porcelánico (especialmente absorción de agua) con la calidad de las arcillas “*ball-clay*” utilizadas, con el objeto de definir algunas características importantes que debería tener una arcilla para que pueda ser considerada adecuada para la producción de gres porcelánico (96, 97) y al estudio de diversos tratamientos físico-químicos de acondicionamiento de arcillas (tamizado, separación magnética y ataque ácido), con el fin de obtener, a partir de arcillas nacionales, productos de gres porcelánico que mantengan las propiedades técnicas requeridas, como son baja absorción de agua y resistencia mecánica y, a su vez, mejorar el grado de blancura (98).

En cuanto al *Procesado* del gres porcelánico, en este periodo prosigue la investigación e innovación en la tecnología de fabricación, lo que ha llevado a una evolución continua en las líneas de producción (99) y a la realización de estudios sistemáticos para aumentar la eficiencia de prácticamente todas las etapas de proceso, como puede ser el desarrollo de molinos para la preparación rentable de barbotinas de gres porcelánico en las que se requiere un tamaño de partícula muy fino (100) o la búsqueda de ligantes que favorezcan la adhesión de los gránulos de polvo durante el prensado, y en consecuencia su

compactación, y confieran a las piezas cerámicas crudas una mayor resistencia mecánica (101).

Una de las etapas trascendentes en el proceso de fabricación de materiales cerámicos conformados por prensado es la elaboración de los polvos cerámicos. Las propiedades del polvo, tales como distribución del tamaño de partícula, de gránulo, y de poro, afectan significativamente a su comportamiento durante la etapa de prensado, y puede conducir a diferentes microestructuras y características mecánicas en las piezas crudas, que afectan a su posterior procesamiento. Generalmente, las propiedades de los polvos cerámicos dependen en gran medida del proceso mediante el que se preparan. En la actualidad, en la industria cerámica los polvos de gres porcelánico son producidos principalmente mediante atomización, por lo que establecer la influencia de las condiciones de secado sobre las propiedades finales de los gránulos (102) y las propiedades tecnológicas de baldosas de gres porcelánico (103) sigue siendo de gran interés. Sin embargo, la alta energía y consumo de agua implicado en el proceso de atomización, junto con la contaminación por emisiones, siguen siendo problemas importantes que conlleva la búsqueda de procesos de obtención de polvos alternativos a la vía húmeda tradicional. En este contexto, Melchiades y col. (104, 105, 106) han estudiado la viabilidad de la producción de pavimentos porcelánicos de alta calidad por vía seca, método que no se utiliza en la fabricación de gres porcelánico debido a la baja porosidad que este producto cerámico requiere. Una breve comparación indica que existen dos diferencias substanciales entre ambas vías (húmeda y seca); el tamaño de partícula utilizado en la vía húmeda es considerablemente más fino, y la capacidad de mezclado entre los diferentes minerales que integran la composición es normalmente también mejor en la vía húmeda. Los autores analizan la importancia relativa de ambos factores y estudian las materias primas y condiciones de proceso que podrían conducir a la obtención de pavimentos esmaltados de buena calidad.

Recientemente, Shu y col. (107, 108, 109) han propuesto un nuevo proceso de preparación de polvos cerámicos al que han denominado proceso de granulación gota-polvo (droplet-powder granulation process). En este proceso, las materias primas se someten a una etapa de molienda en húmedo, análoga a la que se produce en el proceso de atomización. Seguidamente, alrededor de dos tercios de la suspensión pasa por un filtro prensa y posteriormente se seca y se muele hasta obtener un polvo fino. Este polvo seco, junto con

el tercio restante de la suspensión, se somete a una etapa de pulverización en la que las gotas de la suspensión pulverizada adsorben el polvo seco disperso y forman gránulos que son secados con el fin de obtener un polvo prensa adecuado. En comparación con el proceso de atomización, el nuevo proceso reduce significativamente las emisiones de materia particulada al aire (98%), supone un ahorro de energía (24%), y reduce el consumo de agua (69%). Los polvos preparados mediante proceso de granulación gota-polvo consisten de gránulos sólidos de forma esférica irregular, y con una distribución de tamaño gránulos y densidad aparente similares a los polvos atomizados. Sin embargo, una vez conformadas y cocidas, las piezas de gres porcelánico obtenidas a partir de estos gránulos exhiben mayor porosidad y tamaño de poro que las piezas obtenidas a partir de polvos atomizados. Los resultados obtenidos abren la posibilidad de fabricar baldosas de gres porcelánico vidriadas a través de un proceso más respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, los resultados también indican que la fabricación de gres porcelánico pulido a partir de polvos preparados por este método requiere de mayor investigación con el fin de mejorar las características de los gránulos, en particular su deformabilidad, que es el factor crítico en la densificación y vitrificación (sinterización) durante la cocción.

Otra fase del proceso de producción de gres porcelánico que ha despertado interés en la última década ha sido las etapas de decoración y pulido, que han dado lugar a un notable aumento de la gama de acabados, contribuyendo a la fuerte expansión experimentada por el gres porcelánico, no sólo en España, sino a nivel mundial. En sus orígenes, el gres porcelánico usualmente se decoraba en masa mediante la adición de pigmentos y posteriormente se sometía a un proceso de pulido para aumentar el brillo de la superficie vista. La fuerte expansión del gres porcelánico a nivel mundial dió lugar a un importante crecimiento de la gama de productos y acabados y, a la limitada variedad de modelos iniciales, como eran los monocolors y granitos o “sal y pimienta”, se le unieron las decoraciones con sales solubles y los acabados conseguidos en la propia prensa mediante la combinación de diversos sistemas de alimentación. Uno de estos sistemas, conocido popularmente como “doble carga”, consiste en una primera alimentación de un polvo base atomizado que, en una segunda carga, es cubierto por una mezcla de dicho polvo base con una mezcla de otro u otros polvos de prensa atomizados, granulados, pigmentados o no. Mediante esta técnica se consiguen efectos estéticos muy variados como veteados, sombreados, estratificaciones, etc. Sin embargo, esta combinación de polvos de prensa de

características diversas puede dar lugar, en ocasiones, a la aparición de problemas de tensiones residuales o de curvaturas que es necesario controlar (110, 111, 112).

Respecto a la etapa de pulido, ésta es la operación final del proceso de fabricación del gres porcelánico técnico, a la que se le atribuye más del 40% del coste total del. Los procesos industriales actuales de pulido se consideran ineficientes, debido a diversos factores como son: desgaste innecesariamente alto de las herramientas de desbastado/pulido, alto consumo de energía, producción de grandes cantidades de residuos, número excesivo de productos rechazados y mal control de la calidad del producto. Por consiguiente, el control de los diferentes parámetros que intervienen en esta fase es de gran importancia para la mejora de las características estéticas del gres porcelánico y el aumento de su competitividad frente a la piedra natural. En este sentido, Trpcevska y col. (113) realizaron ensayos de la superficie de la baldosa antes y después del proceso de pulido y concluyeron que la eliminación de las irregularidades superficiales da lugar a una disminución de la rugosidad media, pero el proceso de pulido va dejando al descubierto la porosidad cerrada presente en el interior de la baldosa, con lo que la porosidad máxima aumenta ya que esta porosidad es generalmente mayor que la presente en la superficie original. Después de la etapa de pulido, la dureza Vickers superficial disminuye dramáticamente debido a la presencia de grietas inducidas. Por tanto, para poder llegar a reducir los daños provocados por el pulido, es necesario poner a punto métodos que permitan reproducir, a escala de laboratorio, el pulido industrial de piezas de gres porcelánico. En este sentido, Cantavella y col. (114), estudiaron un modelo que representa el trabajo realizado por las herramientas de pulido en diferentes puntos de la superficie de baldosas de gres porcelánico. Ibañez y col. (115) utilizaron un tribómetro “pin on disk” en el que las probetas de gres porcelánico en forma de barras cilíndricas (pin) se someten a la acción de discos (disk) similares a los útiles abrasivos que se utilizan en el pulido a escala industrial. El estudio concluye que con este tribómetro es posible reproducir el desgaste que experimentan las piezas durante la operación de pulido. Hutching y col. (116) analizaron un proceso de pulido industrial para determinar las condiciones a las que están expuestos tanto las baldosas como los materiales abrasivos. Los resultados del estudio se utilizaron para diseñar una línea de pulido a escala de laboratorio (tribómetro) que pudiera ser utilizada para investigar los mecanismos de pulido. Finalmente, Sousa y col. (117, 118) describieron las ecuaciones cinemáticas más importantes implicadas en el proceso de pulido, y midieron y analizaron

la distribución de brillo en la superficie de baldosas de gres porcelánico pulido. La correlación de los patrones de brillo generados con la cinemática del pulido sirve como herramientas útil para la optimización del proceso.

Otro aspecto objeto de estudio ha sido la curvatura en piezas de gres porcelánico. Esta curvatura se origina por efecto de la deformación piropelástica ó curvatura de una pieza cerámica causada por la gravedad durante el ciclo de cocción. La piropelastividad está relacionada con un exceso de fases líquidas formadas durante la cocción o con la viscosidad reducida de estas fases. Por ello, esta deformación se produce con más frecuencia en pastas de alta vitrificación, como lo son las baldosas de gres porcelánico. Bernardin y col. (119) hacen uso del diseño de mezclas en el estudio de las formulaciones cerámicas y concluyen que la aplicación de regresiones múltiples es un procedimiento de gran alcance en la evaluación del efecto individual de cada materia prima en la piropelastividad de los productos cerámicos. No obstante, la deformación piropelástica también se ha considerado, en los últimos años, como una nueva técnica para la fabricación de piezas especiales (molduras, peldaños, zócalos, pasamanos e incluso vasijas de lavabos) de gres porcelánico (120) mediante una segunda cocción de las piezas a una temperatura inferior a la de sinterización (por ejemplo 1160-1210°C), pero con un mayor tiempo de cocción y menor velocidad de calentamiento con el fin de evitar rupturas.

Sin embargo, la piropelastividad no es el único factor responsable de la curvatura de las piezas cerámicas, y las baldosas de gres porcelánico, tanto esmaltado como técnico, pueden presentar un fenómeno conocido como “curvatura diferida”, que consisten en el cambio de la curvatura de la baldosa después de su salida del horno. Este fenómeno, que se hace más problemático a medida que aumenta el tamaño de la baldosa, ha sido cuantificado por Cantavella y col. (121) quienes concluyen que sólo dos factores puede producir curvaturas diferidas: las tensiones residuales y la expansión de la baldosa.

En cuanto a los trabajos englobados en el bloque de *Ciencia Básica*, la temática de éstos están relacionadas básicamente con dos aspectos: profundizar en el conocimiento de los mecanismos que actúan durante todo el proceso de sinterización de las piezas de gres porcelánico y establecer las relaciones entre la microestructura y las propiedades tecnológicas de los materiales cocidos. Zanelli y col (122) realizaron un estudio en el que

pusieron de manifiesto la existencia de diferentes mecanismos que actúan durante la sinterización de las piezas, cada uno de ellos acompañado de una evolución compleja de la distribución de fases y de la composición química de la fase líquida. Los mecanismos más importantes son: difusión superficial, responsable de una fuerte reducción de la superficie específica con una contracción despreciable en la fase inicial (por debajo de 1000°C); flujo viscoso, responsable de la densificación que se produce principalmente en el intervalo 1100-1200°C, favorecida por el desarrollo rápido de una fase líquida abundante, aproximadamente por encima de 1050°C; y engrosamiento de poros en la fase final (>1175°C) dando lugar a hinchamientos tras una cocción prolongada. Los resultados mostraron que la contracción de cocción no es proporcional a la cantidad de fase líquida y la densificación depende esencialmente de la viscosidad de la fase líquida, que presenta cambios limitados de su composición con el tiempo y parece resultar afectada principalmente por la temperatura. Gualtieri y col. (123) estudiaron el comportamiento a la expansión/contracción de las materias primas más usuales en la formulación de composiciones de gres porcelánico y clasificaron las causas que generan la contracción/expansión en estructurales (S, intra-mineral) y microestructurales (M, entre-mineral). Las contracciones pueden ser generadas por pérdida de volátiles, tales como el agua adsorbida a baja temperatura (S); colapso de la estructura de los productos pseudo-amorfos (tales como metacaolinita) de deshidroxilación de minerales de arcilla (S); sinterización en estado sólido o viscoso (eventualmente acompañados por densificación y crecimiento de grano) (M); reducción de volumen (densificación) debida a la cristalización a partir de precursores amorfo (S); transiciones de fase con reducción de volumen (citrón) (S); y finalmente fusión, generalmente a $T > 800^{\circ}\text{C}$ (S). La expansión lineal puede ser generada por expansión térmica (S); transiciones de fases con aumento de volumen (cuarzo) (S); reblandecimiento de las fases vítreas (S) y deformación por piroplasticidad o sobrecocción (M). Recientemente, Salem y col. (124) han propuesto un modelo cinético para describir la sinterización isotérmica de composiciones de gres porcelánico y han estudiado la validez del modelo para describir la variación de porosidad total en el gres porcelánico con la temperatura y tiempo de cocción, durante el proceso de sinterización isotérmica. Salem y col. (125) estudiaron la influencia de la temperatura de cocción y tiempo de permanencia sobre la sinterización de piezas de gres porcelánico, encontrando que a menor temperatura de cocción, mayor es el tiempo requerido para alcanzar el valor mínimo de porosidad total. Sin embargo, el valor de porosidad total no depende de la

temperatura de sinterización. En cuanto al tiempo, al aumentar el tiempo de sinterización la presión ejercida por el gas ocluido dentro de la porosidad cerrada causa un aumento del tamaño de los poros y en consecuencia, la contracción disminuye. El tamaño de poro caracterizado por dar lugar a absorción de agua cero está influenciado por la temperatura y tiempo de permanencia.

El efecto de la granulometría del cuarzo sobre la sinterización del gres porcelánico ha sido también un tema de interés para diferentes investigadores (126). Así, Souza y col. (127) estudiaron composiciones de gres porcelánico formuladas con cuarzo de diferente granulometría (2 y 18 μ m). Los estudios dilatométricos mostraron que las composiciones formuladas con cuarzo fino densificaban más rápidamente y daban lugar a menores valores de absorción de agua. En este estudio, los autores evaluaron también el efecto de la atmósfera de cocción sobre la sinterización y establecieron que en condiciones reductoras, las piezas contraen más rápidamente, debido probablemente a la ausencia de quemado de materia orgánica, muestran mayor nivel de porosidad y presentan menor cantidad de mullita y cuarzo residual. Por otra parte, De Noni y col. (128, 129, 130), examinaron el efecto del tamaño de partícula del cuarzo en el comportamiento mecánico de baldosas obtenidas a alta y baja velocidad de enfriamiento. Los autores resaltaron que en el material enfriado lentamente, el módulo de elasticidad y la energía de fractura aumentan, y el tamaño de defecto se reduce según el tamaño de partícula de cuarzo disminuye. Sin embargo, la energía de fractura también disminuye en piezas que contienen en exceso pequeñas partículas de cuarzo en avanzado estado de disolución. Para el material enfriado rápidamente, aunque las partículas de cuarzo más grandes se separan de la matriz a elevada temperaturas, debido al estrés térmico, su presencia, incluso en pequeñas cantidades, contribuye al crecimiento del defecto.

Durante el proceso de sinterización, la porosidad de la pieza disminuye debido a la difusión de la fase líquida en los poros interconectados. Este fenómeno, que se lleva a cabo por la presión capilar, es el mecanismo más importante de sinterización en el gres porcelánico. La fase vítrea juega, por tanto, un papel clave en el proceso de sinterización. La evolución dinámica, tanto de la microestructura como de la composición de fases, hace difícil predecir el comportamiento de gres porcelánico con los modelos clásicos (basados en la viscosidad y la tensión superficial de la fase líquida). De hecho, la fase vítrea en el

gres porcelánico varía en un amplio intervalo tanto en términos de cantidad (desde 40% hasta más del 75% en peso) y composición química y algunos aspectos importantes del proceso de sinterización de gres porcelánico, relacionados con el componente no cristalino, no son aún plenamente comprendidos, en particular: estabilidad de la mullita durante la formación del fundido viscoso, ya que afecta a la composición química de la fase vítrea y por lo tanto sus propiedades físicas (vidrios de alta alúmina tienen mayor viscosidad y tensión superficial); papel de la microestructura, ya que hay indicios de que la matriz del gres porcelánico, formada por la fase vítrea y microcristales de cuarzo, mullita y feldespato, es la "fase viscosa" real que regula la cinética de densificación; y aparición de flujo viscoso, ya que no existe ningún estudio detallado que trate la transición desde la formación del fundido viscoso hasta la etapa de densificación y su dependencia de la cantidad y características físicas del componente no cristalino (131).

El efecto de la naturaleza de las materias primas sobre el mecanismo de sinterización de gres porcelánico ha sido también tema de investigación. Salem y col. (132) evaluaron la cinética de sinterización de pastas de gres porcelánico con diferente contenido en nefelinasienita. Los resultados mostraron que la energía de activación de la densificación aumentaba con la relación $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{cuarzo}$ hasta alcanzar un valor de energía constante para una relación $\geq 0,22$. Recientemente, de Noni y col. (133) han estudiado la sinterización de composiciones de gres porcelánico con contenidos variables de caolinita (20-50%), cuarzo (10-40%) y albita (40-70%). La caolinita favorece mayores valores de densidad, pero sin embargo, una vez que la cantidad de partículas de caolinita es suficiente para interconectar, las adiciones de caolinita no favorece el aumento de densidad e incluso puede disminuirla. La temperatura de máxima densificación, considerada como la que da lugar a la máxima densidad, está determinada por el contenido de albita, y la porosidad no cambia significativamente con la composición inicial. Por su parte, Survaci y col. (134) han llevado a cabo un estudio para conocer cómo la viscosidad de un gres porcelánico varía en función de la proporción de álcalis ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) y poder así evaluar el efecto de la viscosidad sobre la densificación y microestructura de la pieza cocida, con el fin de poder establecer un intervalo de viscosidad óptimo para lograr gres porcelánico pulido con alta resistencia a las manchas. Este trabajo establece dos valores de viscosidad crítica; (i) el límite superior de viscosidad, por encima del cual se produce insuficiente densificación o se observa una estructura porosa irregular y (ii) el límite inferior de viscosidad, por debajo

del cual las piezas exhiben deformación piropástica. Los límites de viscosidad superior e inferior fijados en el presente estudio fueron 108,67 P y un valor entre 107,93 y 108,35 P, respectivamente. En consecuencia, si la viscosidad de la pieza está entre estos límites, se pueden obtener fácilmente superficies pulidas con elevada resistencia a las manchas y sin ninguna deformación.

Otro tema objeto de numerosas investigaciones ha sido profundizar en el conocimiento de la porosidad de soportes de gres porcelánico y en el estudio de la relación existente entre la porosidad y las propiedades mecánicas, tribológicas y funcionales. En todo material cerámico, y en concreto en los pavimentos y revestimientos cerámicos, la porosidad tiene una influencia considerable sobre las características técnicas, principalmente sobre las características mecánicas (módulo de ruptura) y las superficiales (resistencia a la abrasión, a las manchas y a los agentes químicos). Por este motivo, Gil y col. (135) identificaron los diferentes tipos de porosidad para asociarlos con cada uno de los componentes de la pasta y analizar el efecto que cada tipo de porosidad tiene sobre algunas de las propiedades físicas de las piezas cocidas. La porosidad abierta está formada por canales irregulares intercomunicados, que en sección aparecen como pequeños orificios de forma irregular y con tamaño menor a 5µm. Su origen se debe a la pérdida de volumen en la deshidroxilación de los minerales arcillosos. Durante el proceso de sinterización, la formación de fase líquida va cerrando progresivamente los capilares que constituyen la porosidad abierta, formándose la porosidad cerrada fina constituida por poros esféricos de pequeño tamaño. Por otro lado, se distinguen una serie de poros aislados más grandes, de forma esférica, cuyo tamaño suele ser mayor a 10µm y que da lugar a la porosidad cerrada gruesa. Esta tipología de poros se encuentra normalmente en las regiones que se han generado a partir del componente fundente (feldespato) y es la principal responsable de la mayor o menor resistencia a las manchas del gres porcelánico técnico no esmaltado, ya que cuando el soporte cocido es pulido, la porosidad cerrada queda expuesta en la superficie. El origen de la porosidad cerrada gruesa se debe principalmente a la descomposición de las inclusiones ricas en volátiles procedentes de los feldespatos y está ligada, de forma directa, a la fusión de los granos de feldespato. Por último, los autores detectaron la formación de poros de morfología irregular en las fronteras de los granos de cuarzo y feldespato con la matriz vítrea, que constituyen la denominada porosidad intergranular. Estos poros son los responsables de la reducción de la resistencia mecánica de los soportes cocidos, ya que se

consideran concentradores de tensión y facilitan la fractura. Su origen se debe a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica de estos granos con respecto a la matriz vítrea. Por su parte, Jazayeri y col. (136) desarrollaron un modelo matemático para estudiar el mecanismo de eliminación de la porosidad en función del tiempo de cocción. Los parámetros del modelo, tales como las constantes cinéticas y la energía de activación aparente, se calcularon a partir de datos experimentales para una composición de gres porcelánico estándar. Empleando el modelo desarrollado, es posible estimar el tiempo de maduración en cocción para obtener la porosidad mínima a una temperatura dada.

Por tanto, la porosidad cerrada es el resultado de una densificación incompleta del material durante la sinterización y depende básicamente de la microestructura de la pieza cruda y del ciclo térmico de cocción. Con respecto a la pieza cruda, las principales variables que pueden interferir en las características de la microestructura porosa son la distribución del tamaño de partícula, morfología, humedad y presión de moldeo. Existen básicamente dos tipos de poros que componen la microestructura de las piezas crudas: *poros intragranulares* (espacios entre las partículas que componen los gránulos) y *poros intergranulares* (conjunto de huecos que se forman durante el prensado). Otro tipo de poros que puede encontrarse frecuentemente dentro de los granos más grandes son resultados del proceso de atomizado y son denominados por algunos autores como "poros huecos". En base a sus características y tamaño, este tipo de poro puede ser clasificado como una especie de poro intergranular. Amoros y col. (137) evaluaron el efecto de la microestructura en verde sobre el proceso de sinterización y las propiedades del producto cocido. Para ello partieron de una composición típica de gres porcelánico y prepararon cuatro suspensiones variando el tiempo de molienda. El estudio mostró que un grado de molienda insuficiente da lugar a piezas verdes con una distribución de poros más ancha baja las mismas condiciones de presión, aún cuando las piezas verdes son más compactas que las preparadas a partir de barbotinas con mayor tiempo de molienda. La presencia de poros grandes en las piezas crudas inhibe el proceso de sinterización y requiere de temperaturas de cocción altas para alcanzar la máxima densificación del producto. Además, la porosidad mínima alcanzable es mayor y el tamaño de los poros residuales aumenta. El efecto negativo de esta porosidad se traduce principalmente en una peor resistencia a las manchas de los productos pulidos. Recientemente, Alves y col. (138, 139, 140) han realizado diferentes estudios para correlacionar la microestructura porosa del

compacto crudo con la porosidad cerrada y resistencia a las manchas del producto cocido. Con los resultados obtenidos, los autores concluyeron que la distribución granulométrica de la mezcla atomizada no interfiere significativamente en la distribución de tamaño de poro del material después de la sinterización, ya que piezas con diferente granulometría llevaron al mismo perfil de porosidad en el producto sinterizado. El único efecto que causa características distintivas en el producto cocido es el área de los poros superficiales. En este caso, a mayor área ocupada por los poros superficiales, más visibles son las manchas. Aunque algunos autores sugieren que los poros huecos son los responsables de la formación de microestructuras porosas más susceptibles a las manchas, en este estudio no se encontraron evidencia para confirmar esta hipótesis.

En cuanto a la relación entre la composición del gres porcelánico y sus propiedades tecnológicas, Sánchez y col. (141) llevaron a cabo un estudio comparativo de las propiedades de una amplia selección de muestras de gres porcelánico pulido, producidas por varias empresas de diferentes países. El objetivo era relacionar la microestructura (mineralogía y distribución del tamaño de poros) con algunas de sus propiedades mecánicas (resistencia mecánica y al rayado) y superficiales (brillo y resistencia a las manchas). La investigación concluyó que el contenido en cuarzo de las piezas cocidas, y también, aunque en menor extensión, el de mullita, definen en gran medida las propiedades mecánicas del gres porcelánico, ya que actúan como fase de refuerzo, aumentando la tenacidad del material y con ello, su resistencia mecánica. De Noni y col. (142) llegan a resultados similares con respecto al papel del cuarzo y señalan que la resistencia mecánica aumenta con la proporción de cuarzo, confirmando el papel de refuerzo de las partículas de cuarzo dispersas en la matriz. Sin embargo, en su estudio establecen que la mullita y la fase vítrea disminuyen la energía de fractura, lo que invalida la hipótesis de la mullita como mecanismo de reforzamiento. Cavalcante y col. (143) llegan a resultados opuestos al estudiar diferentes tipologías de baldosas de gres porcelánico. En este caso, los resultados mostraron que mullita y circón tienden a aumentar las propiedades mecánicas, a través de un mecanismo de refuerzo de matriz, mientras que el cuarzo juega un papel opuesto. El efecto negativo del cuarzo sobre las propiedades mecánicas del gres porcelánico es también puesto de manifiesto por Hutchings y col. (144) que concluyen que el aumento del contenido en cuarzo en la composición inicial aumenta significativamente la porosidad en las piezas cocidas y resulta en menor calidad

superficial. Por otra parte, Carbajal y col. (145) estudiaron la evolución de fases cristalinas en dos composiciones de gres porcelánico preparadas con diferentes contenidos de formadores de fase vítrea y su influencia sobre el comportamiento mecánico. Los resultados revelan que el mayor mecanismo de reforzamiento es el efecto de tensionado de la matriz. El reforzamiento de mullita actúa de forma similar al de partículas resistentes, pero su contribución nanométrica es muy limitada, debida a la usual aglomeración de cristales. Recientemente, de Noni y col. (146) han puesto de manifiesto que la hipótesis de mullita como un mecanismo de fortalecimiento de porcelanas triaxiales, sólo se manifiesta claramente cuando las muestras de gres porcelánico son enfriadas rápidamente.

Otro tema de preocupación en la investigación de gres porcelánico ha sido evaluar los parámetros microestructurales más importantes que influyen en la resistencia a las manchas de las baldosas de gres porcelánico pulido. De esta forma, Tucci y col. (147, 148) y Dondi y col. (149, 150) correlacionaron la resistencia a las manchas con las características superficiales y en masa de baldosas de gres porcelánico, proporcionando un modelo predictivo de dicho comportamiento en base a la rugosidad de la superficie así como a la cantidad de poros, su tamaño y morfología. Como resultado de los ciclos de cocción rápida utilizados en su producción, las baldosas de gres porcelánico conservan una cantidad significativa de porosidad residual, cuya distribución no es uniforme a través del espesor. Con el fin de dar cuenta de la dependencia de la porosidad con la profundidad, una baldosa de gres porcelánico puede ser considerada como un material con gradiente funcional y por tanto puede asemejarse a un sistema de múltiples capas, cada una de ellas formadas por una matriz cerámica y poros residuales. La evaluación de la fracción de poros en función de la distancia a la superficie de la baldosa y la aplicación de diferentes modelos numéricos de simulación han permitido concluir que existe una variación espacial de las propiedades elásticas, que no puede ser revelada por los métodos tradicionales experimentales tales como ensayos de flexión y técnicas basadas en resonancia (151). Recientemente, Alves y col. (152) han llevado a cabo un estudio para determinar si el espesor de la capa eliminada por pulido puede modificar la microestructura porosa de la superficie y la resistencia a las manchas de las baldosas de gres porcelánico. Los resultados muestran que el espesor de la capa eliminada puede afectar a la intensidad de las manchas observadas en la superficie de baldosas, puesto que la morfología y distribución de tamaño de poro cambian desde la superficie hacia el interior del cuerpo cerámico. La

caracterización de porosidad en la sección transversal de las muestras estableció que los poros más cercanos a la superficie muestran orientación (más largo y aplanado), probablemente causada durante la etapa de compactación. En este caso, cuanto menor sea el espesor de la capa eliminada por pulido mayor será la intensidad de las manchas visibles. La orientación del poro disminuye gradualmente desde la superficie hacia el interior de la baldosa, de modo que los poros en la región más cercana al centro del cuerpo cerámico ocupan un área mayor que en las regiones más cercanas a la superficie original del producto bruto.

Un aspecto de interés en estos años ha sido el mejorar las propiedades mecánicas del gres porcelánico por la adición de diferentes partículas. De este modo, Menegazzo y col. (153) evaluaron la influencia de la adición de varios tipos de alúmina calcinada, con diferentes áreas superficiales, cantidad de sodio y cantidad de fase α , a composiciones industriales de gres porcelánico. La adición de alúmina da lugar a mayor resistencia a la abrasión profunda. Este hecho implica que la fase vítrea es más resistente a consecuencia de la adición de alúmina, lo que puede ocurrir a través de dos efectos: solubilidad de las partículas de alúmina en la fase vítrea, generando una fase vítrea rica en alúmina y, por lo tanto, de mayor dureza; o insolubilidad de alúmina en el fundido, actuando las partículas de alúmina como elementos de refuerzo en la formación de un composite de matriz vítrea/refuerzo cristalino o actuando como agentes catalizadores para la formación de mullita. Posteriormente, Tucci y col. (154) realizaron una investigación similar y señalaron que el aumento de la resistencia a la propagación de grietas es atribuible a la presencia de las partículas de alúmina. Zanelli y col. (155) estudiaron la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas del gres porcelánico a través de la adición de mullita sintética o precursores de mullita (caolin o gibsita) con objeto de aumentar el contenido de mullita en la pieza cocida. Los resultados muestran que las propiedades físicas y tecnológicas no son dependientes de los diferentes porcentajes añadidos. La resistencia a flexión depende principalmente de la porosidad, mostrando una tendencia negativa cuando la porosidad total aumenta. En cuanto a la tenacidad de fractura, ni el contenido en mullita ni la porosidad son capaces de explicar las diferencias experimentales encontradas.

Por último, el pulido de una baldosa de gres porcelánico es un proceso crítico y muy caro, que depende tanto de la microestructura del material como de los parámetros de trabajo

elegidos. Si el procedimiento no está controlado estrictamente, las superficies pulidas resultantes pueden presentar memoria tecnológica en forma de arañosos, surcos, cortes, agrietamiento del subsuelo y el desprendimiento de material. En el gres porcelánico, el pulido industrial está muy extendido para mejorar la estética superficial de los productos y por ende, su competitividad frente a la piedra natural. Sin embargo, si el procedimiento no está controlado estrictamente, el pulido provoca un deterioro grave de la superficies pulidas por diferentes mecanismos de fractura, que resultan principalmente en (i) la compactación del material y (ii) daños, tales como la formación de arañosos, surcos, cortes y agrietamiento. El proceso de pulido de piezas de gres porcelánico se compone de dos fases sucesivas.

La primera fase, consistente en un desbastado con el uso de abrasivos gruesos basados en diamante, elimina volúmenes sustanciales de material pero también induce la aparición de tensiones residuales localizadas y daños de diferente morfología. En estas condiciones, la superficie de la baldosa muestra un grave deterioro, suficiente para causar una disminución constante de sus características mecánicas y de su rendimiento en servicio.

En la segunda fase, el proceso de pulido se lleva a cabo utilizando un tratamiento muy largo con partículas abrasivas, que normalmente contienen carburo de silicio con tamaño de grano en disminución. Esta fase reduce parcialmente la gravedad del daño y mejora la apariencia de la superficie de trabajo, confiriendo el grado de brillo requerido. Para asegurar una alta calidad superficial, el daño generado por el desbastado debería ser eliminado en la fase de pulido. Sin embargo, tras el pulido la superficie de la baldosa presenta una disminución de la dureza y resistencia al desgaste y una mayor sensibilidad a los agentes de manchas. Esposito y col. (156) estudiaron cinco productos comerciales de gres porcelánico y los sometieron a un proceso de pulido. Las superficies pulidas se estudiaron mediante la determinación de los parámetros de rugosidad y dureza Vickers y observando la textura microestructural. Además, determinaron la resistencia a flexión y el módulo de Young de las piezas antes y después del pulido. Los resultados obtenidos llevan a las siguientes conclusiones: (i) la etapa de pulido provoca una disminución en la dureza Vickers y en los parámetros de rugosidad; (ii) la eliminación de la capa superficial revela la porosidad cerrada e induce también un amplio y complejo sistema de daños, tanto en la superficie como bajo ella; (iii) aunque los valores de resistencia a flexión son semejantes,

la fiabilidad del producto pulido, en términos del módulo de Weibull disminuye fuertemente; (iv) el módulo de Young depende de las características microestructurales y no se ve influenciado por los daños inducidos durante el pulido.

En cuanto a la resistencia a la abrasión profunda, esta propiedad se describe satisfactoriamente por el modelo de Hutchings basado en las características mecánicas de las baldosas (dureza y tenacidad de fractura) y las condiciones de desgaste (carga aplicada, área de contacto y tamaño de las partículas abrasivas). La composición mineralógica tiene una gran influencia sobre la resistencia al desgaste, y así, cuanto mayor es la cantidad de fases “duras”, menor es la resistencia al desgaste. En particular, mullita y zircón son las fases que más contribuyen a la resistencia al desgaste del gres porcelánico debido a las diferencias del coeficiente de dilatación y módulo de elasticidad entre estas fases y la matriz vítrea (157).

Finalmente, las últimas tendencias de mercado en gres porcelánico indican que existe un interés creciente en productos ligeros para ser colocados verticalmente, en paredes interiores o fachadas ventiladas. Las funciones decorativas y estructurales tienen en este caso que acoplarse a características adicionales, tales como aislamiento térmico. En esta línea, Garcia-Ten y col. (158) mediante la adición de SiC en polvo con un tamaño de partícula $<10\mu\text{m}$ obtienen baldosas de gres porcelánico con un peso reducido en un 26%, pero que mantienen los requerimientos de resistencia a flexión y absorción de agua. Igualmente, Bernardo y col. (159) discuten el logro de una reducción en la densidad de aproximadamente 30%, acoplado a una absorción de agua limitada (aproximadamente 2%), mediante la adición de CeO_2 a las materias primas. Este aditivo proporciona porosidad a través de la liberación de oxígeno originada en la reducción del Ce_2O_3 a alta temperatura.

II. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

Como ya se ha comentado en la Introducción, la producción de gres porcelánico ha experimentado un aumento considerable, desde su desarrollo inicial en Italia a finales de la década de los 70 (30). Sin embargo, este incremento en su fabricación no fue acompañado de la investigación necesaria para conocer el alcance de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de cocción de las piezas. Es de destacar el hecho de que las pocas publicaciones que existían sobre microestructura del gres porcelánico se referían, sobre todo, a temas de porosidad y formación de vidrio, sin abordar el estudio de formación de mullita de tipo II y III. Se ha considerado, por tanto, que era necesario abordar una investigación que permitiera conocer la evolución mineralógica y microestructural que experimenta el gres porcelánico durante su proceso de cocción, a la vez que establecer la influencia de la formación de la fase cristalina mullita sobre sus propiedades mecánicas.

El objetivo principal de este trabajo de Tesis Doctoral es estudiar el efecto del crecimiento de cristales de mullita (porcentaje, forma y tamaño) sobre las propiedades físicas y tecnológicas de gres porcelánico. Para ello, se han fijado los siguientes objetivos específicos, cada uno de ellos desarrollados en los diferentes artículos de investigación publicados que sustentan esta Tesis Doctoral:

1. Tener un conocimiento detallado del comportamiento del gres porcelánico, en términos de la variación de sus propiedades físicas (contracción lineal, porosidad y absorción de agua) durante el proceso de cocción.

Objetivo desarrollado en la publicación “J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Effect of firing temperature on sintering porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, **34** (2008) 1867-1873”

2. Determinar la cinética de cristalización de mullita en el gres porcelánico a través del conocimiento de la energía de activación asociada a su formación y de los parámetros n y m indicativos de la morfología de crecimiento.

Objetivo desarrollado en la publicación “M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006) 1647-1652”

3. Caracterizar y cuantificar las diferentes fases cristalinas contenidas en el gres porcelánico durante el proceso de cocción.

Objetivo desarrollado en la publicación “Jorge Martín-Márquez, Ángeles G. de la Torre, Miguel A. G. Aranda, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero, Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2009) 1, 229-234”

4. Examinar la evolución de la microestructura de gres porcelánico durante el proceso de cocción, prestando especial atención a los cambios en la relación de aspecto de los cristales de mullita.

Objetivo desarrollado en la publicación “Jorge Martín-Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero, Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** (2010) 7, 1599-1607”

5. Estudiar la evolución de las propiedades mecánicas durante el proceso de cocción del gres porcelánico y establecer la influencia de la microestructura, teniendo en cuenta el porcentaje, tamaño y forma de los cristales de mullita.

Objetivo desarrollado en la publicación “Jorge Martín Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero, Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** (2010) 3063-3069”

III. MATERIALES Y MÉTODOS

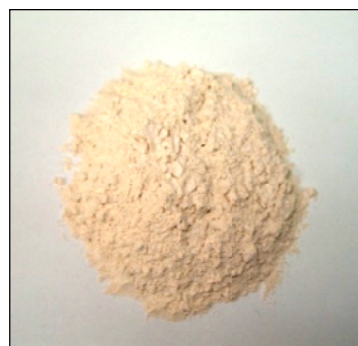
III.1. Materias primas

Las materias primas utilizadas para el desarrollo de este trabajo de investigación han sido arcilla caolinítica AR-2097-G, feldespato potásico FC-100 ($<110\mu\text{m}$), suministradas ambas por la empresa Euroarce Onda, Castellón (Compañía Europea de Arcillas, S.A.) y arena silícea molida ($<140\mu\text{m}$) facilitada por el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc, CSIC) procedente de su yacimiento de Espirido , Segovia, para la producción de la arena normalizada AENOR-Torroja (CEN UNE-EN 196-1:1996).

La arcilla necesitó un tratamiento previo de acondicionamiento por medio de una etapa de secado a 110°C seguida de molienda en seco en un mortero mecánico de ágata. La Figura 9 muestra fotografías de las diferentes materias primas, tal y como se recibieron en el laboratorio.



Arcilla AR-2097-G



Feldespato FC-100



Arena silícea

Figura 9. Materias primas utilizadas en el desarrollo de este trabajo de investigación.

III.2. Procesado

Como se ha comentado anteriormente, el trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo con el objetivo principal de estudiar el efecto del crecimiento de cristales de mullita (porcentaje, forma y tamaño) sobre las propiedades físicas y tecnológicas de gres porcelánico. Para ello, se ha formulado una pasta de gres porcelánico compuesta por 50% de arcilla, 40% de feldespato y 10% de arena silícea (% en peso), cuya composición se ha denominado como P. Para la formulación de esta pasta cerámica se han seguido los siguientes criterios:

1. Que represente una composición de gres porcelánico típica, similar a la utilizada en la industria, sin tener en cuenta los aditivos.
2. Que dé lugar a la máxima formación teórica de mullita. Por ello, la composición P se ha formulado con la máxima proporción posible de arcilla y la mínima de cuarzo.

En la Figura 10 se muestra esquematizada la secuencia de etapas que se ha seguido para la realización de la parte experimental de esta investigación. El proceso comienza con la molienda y tamizado de las materias primas hasta tamaño de partícula $< 160\mu\text{m}$. La mezcla y homogeneización de la composición P se ha llevado a cabo preparando una barbotina con agua destilada (relación 1:1) que se ha sometido a molienda en un molino de bolas (168g de bolas de Al_2O_3) durante 30 minutos. La barbotina se ha secado en estufa a 110°C durante toda una noche y el material resultante ha sido desmenuzado y tamizado hasta un tamaño de partícula de $< 160\mu\text{m}$. El conformado de las probetas se ha realizado mediante prensado uniaxial en húmedo (6% de humedad) a 40MPa, en una prensa semiautomática de laboratorio Mignon-S Nanetti. Cada probeta se ha preparado con 3g de polvo de composición P, obteniéndose discos de 2cm de diámetro y 0,5cm de espesor. Se han preparado siete probetas para cada una de las temperaturas de cocción ensayadas. Para los ensayos de flexión se han conformado además probetas de dimensiones 5 x 5 x 0,8cm con 30g de polvo cada una. En este caso se han preparado cuatro plaquetas para cada una de las temperaturas de cocción seleccionadas. La Figura 11 muestra la prensa utilizada para el conformado de las probetas y en la Figura 12 se puede ver una vista axial y transversal de los dos tipos de probetas preparadas

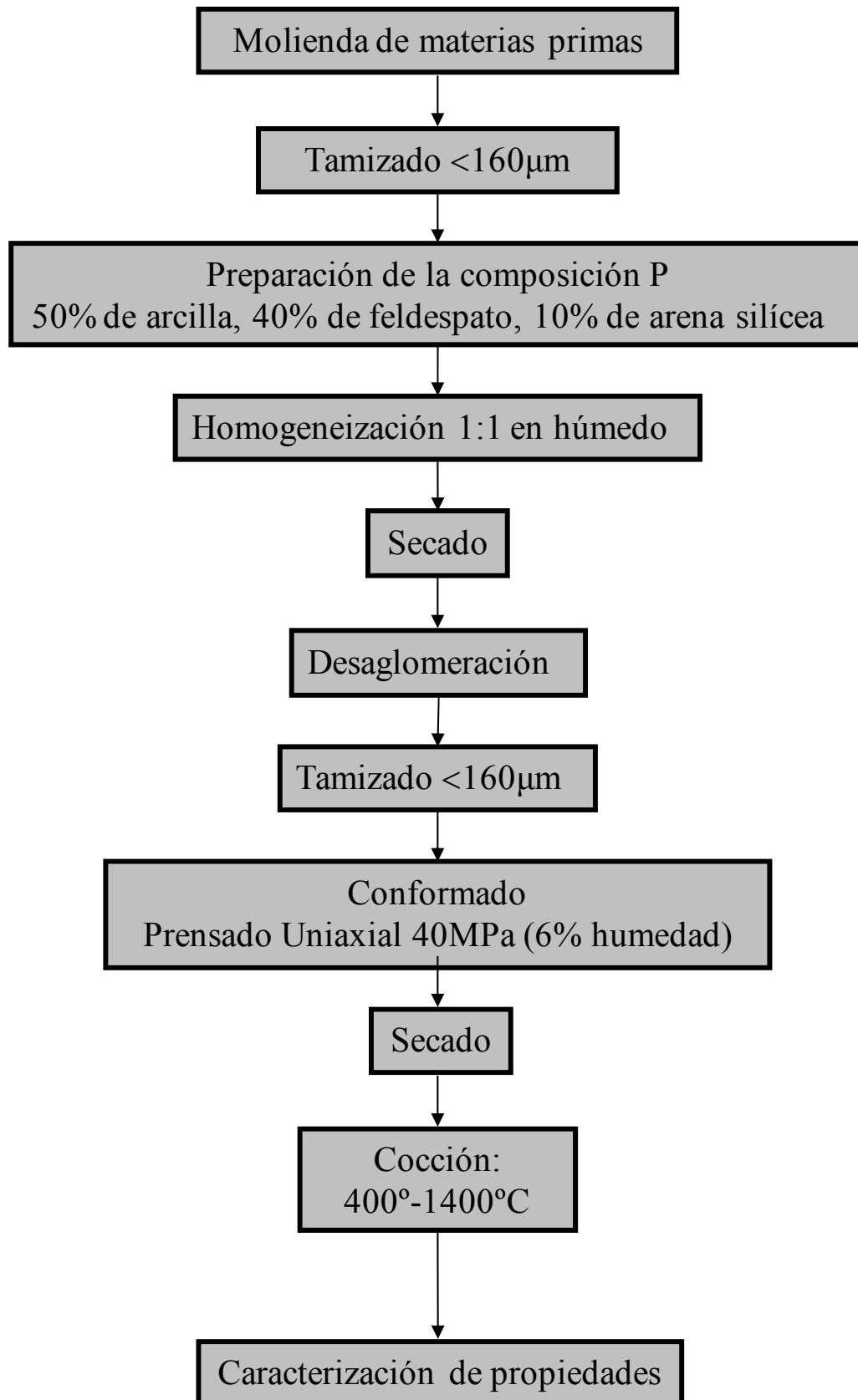


Figura 10. Secuencia de etapas seguida en la parte experimental de esta investigación.



Figura 11. Prensa uniaxial semiautomática utilizada en la etapa de conformado de probetas.

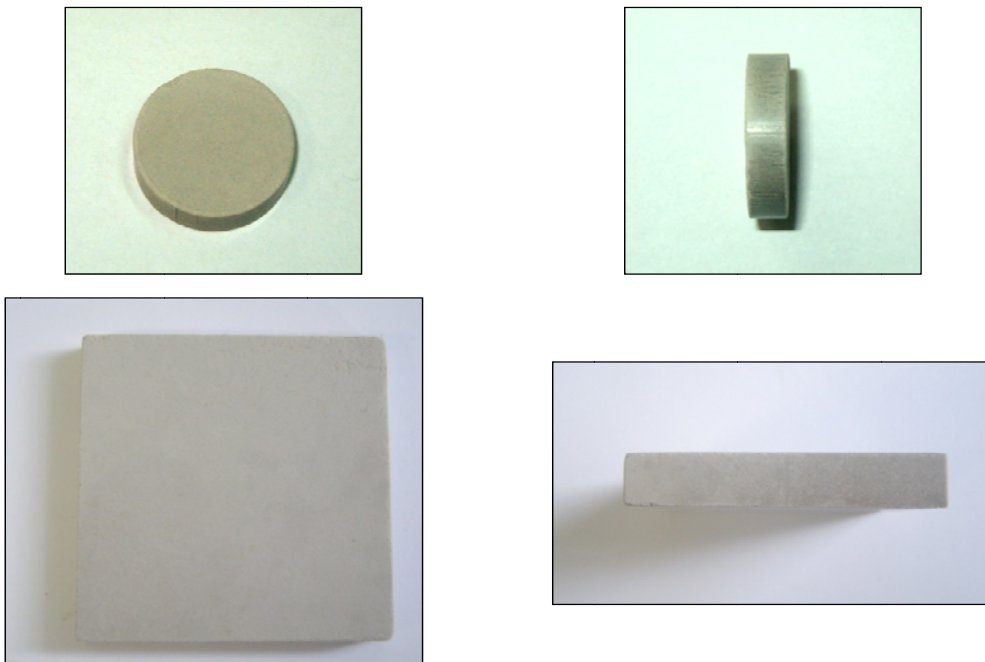


Figura 12. Vista axial y transversal de los discos (2 x 0,5cm) y plaquetas (5 x 5 x 0,8cm) conformadas.

Tras una etapa de secado en estufa a 110°C, las probetas se han cocido en un horno eléctrico de laboratorio, en el intervalo de temperatura de cocción 1200°-1300°C. Además, se han realizado cocciones a 400°, 500°, 800°, 1000° y 1400°C, con el fin de realizar un estudio detallado de la evolución mineralógica y microestructural durante el proceso de cocción.

Para la cocción de las probetas se ha utilizado un ciclo de monococción rápida, similar al que se utiliza en la industria, con un tiempo de permanencia de las probetas en el horno de 45-60 min. En el proceso de cocción se han utilizado dos ciclos térmicos diferentes dependiendo de si la temperatura máxima es superior o inferior a 1000°C, tal y como se muestra en la Figura 13.

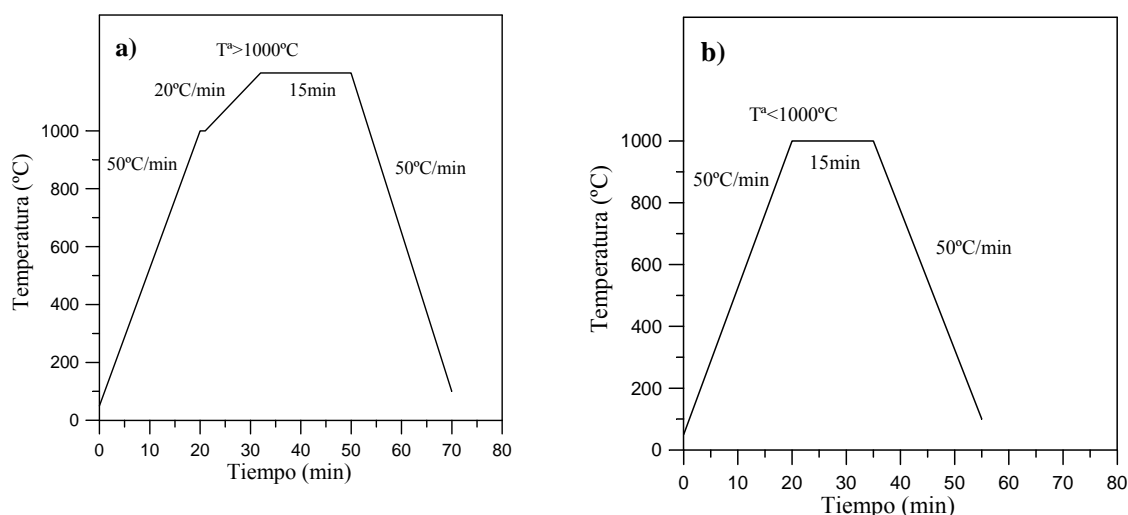


Figura 13. Ciclos térmicos de monococción rápida seguidos en la etapa de cocción de las probetas. a) T^a de cocción $>1000^{\circ}\text{C}$ y b) T^a de cocción $<1000^{\circ}\text{C}$.

III.3. Caracterización de propiedades

III.3.1. Curvas de gresificación

Uno de los métodos experimentales más generalizado para el control y formulación de pastas de gres para revestimientos y pavimentos cerámicos es la determinación del diagrama o curva de gresificación de las pastas, que consiste en la representación de ciertas propiedades físicas en función de la temperatura de cocción del producto (160).

Los diagramas de gresificación nos permiten determinar la temperatura óptima de cocción y el intervalo de temperatura en el que la porosidad abierta es mínima, por lo que la contracción permanece prácticamente constante, lo que normalmente coincide con los valores óptimos de resistencia mecánica. Un mayor intervalo de cocción hará posible que se puedan producir ciertas fluctuaciones de temperatura durante la cocción, sin que ello repercuta en las propiedades finales de la pieza; es decir, descuadres, deformaciones, etc.

La absorción de agua, directamente relacionada con la porosidad abierta y la contracción lineal son propiedades fácilmente medibles y que generalmente se utilizan para la elaboración de los diagramas de gresificación y la definición del intervalo de cocción. Una propiedad comparable con la contracción lineal es la densidad aparente.

III.3.1.1. Absorción de agua, densidad aparente y porosidad abierta

Aplicando la norma ASTM C373-88: “Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products” se ha calculado la absorción de agua (AA), densidad aparente (D_{ap}) y la porosidad abierta (ϵ_a) de todas las piezas cocidas.

Para la realización del ensayo, las probetas han permanecido en estufa a 110°C hasta masa constante. Seguidamente se introducen en un recipiente con agua destilada hirviendo, de forma que las probetas no estén en contacto entre ellas ni con las paredes del recipiente. Las probetas se mantienen en ebullición durante cinco horas, posteriormente se dejan enfriar y continúan sumergidas durante veinticuatro horas adicionales con el fin de alcanzar la saturación de agua. Con el fin de obtener valores representativos, este ensayo se ha realizado sobre cuatro probetas para cada una de las temperaturas de cocción ensayadas.

La absorción de agua (AA), expresada en porcentaje, indica la relación entre la masa de agua absorbida y la masa de la probeta seca calculada según la ecuación,

$$A.A = \frac{M - D}{D} \times 100 \quad [1]$$

donde M es la masa de la probeta saturada en agua (g) y D es la masa de la probeta seca (g).

La densidad aparente (D_{ap}), expresada en g/cm^3 , es la relación entre la masa seca y el volumen exterior (V_{ext}) de la probeta según la ecuación,

$$D_{ap} = \frac{D}{V_{ext}} \times 100 \quad [2]$$

El volumen exterior de las probetas cocidas se determinó de acuerdo con el método de Arquímedes,

$$V_{ext} = M - S \quad [3]$$

donde S es la masa de la probeta saturada en agua destilada (g).

La densidad aparente (D_{ap}) de las probetas crudas no se ha podido determinar por el método de Arquímedes, ya que la pieza prensada se deshace en contacto con el agua. Puesto que las piezas conformadas presentan una geometría sencilla, en este caso discos de $\sim 2\text{cm}$ de diámetro y $\sim 0,5\text{cm}$ de espesor, es viable el uso de un método directo de medida dimensional. Para ello, el volumen de las probetas se midió con un calibre digital de $\pm 0,01\text{mm}$ de error.

La porosidad abierta (ε_a), expresada en porcentaje, indica la relación entre el volumen de los poros abiertos y el volumen exterior de la pieza según la expresión,

$$\varepsilon_a = \frac{M - D}{V_{ext}} \times 100 \quad [4]$$

donde M es la masa de la probeta saturada de agua (g), D es la masa de la probeta seca (g), y V_{ext} (g/cm^3) es el volumen exterior de la pieza.

III.3.1.2. Densidad real

Aplicando la norma ASTM C329-88: “Specific Gravity of Fired Ceramic Whiteware Materials”, se ha calculado la densidad real (D_r) de todas las materias primas, de las diferentes composiciones en polvo y de las probetas cocidas.

Para la realización de este ensayo se ha utilizado 8-10g de muestra molida a tamaño de partícula $< 160\mu\text{m}$, secada en estufa a 110°C hasta pesada constante. Las medidas se han llevado a cabo utilizando un picnómetro de $49,30\text{cm}^3$ de capacidad. Para cada una de las muestras se han realizado dos determinaciones sucesivas. La densidad real de la muestra debe ser determinada con el cuidado de que todas las pesadas sean hechas a temperatura idéntica y en atmósfera seca. Por lo tanto, si esta precaución es tomada, la densidad real se calcula de la siguiente manera:

$$D_r = [G(d - a)] + a \quad [5]$$

donde d es la densidad absoluta del agua (g/cm^3) a la temperatura de ensayo, a es la densidad absoluta del aire (g/cm^3) a dicha temperatura y G es la gravedad específica de la muestra con respecto al agua (g/cm^3) según la ecuación:

$$G = \frac{W - p}{(W1 - p) - (W2 - W)} \quad [6]$$

donde W es la masa del picnómetro con muestra (g), p es la masa del picnómetro vacío (g), $W1$ es la masa del picnómetro lleno de agua destilada (g) y $W2$ es la masa del picnómetro, muestra y agua destilada (g).

III.3.1.3. Porosidad

El conocimiento de la evolución de la porosidad, y por tanto de la sinterización, durante el calentamiento progresivo de las pastas cerámicas es fundamental para un mejor control del proceso de obtención de cualquier material cerámico y aún más, en el caso de un producto de alto valor añadido como es el gres porcelánico.

En los materiales de gres porcelánico se pueden distinguir dos tipos de porosidad. Una de ellas corresponde a la porosidad abierta, que se observa como poros finos e interconectados de forma irregular y repartida por todo el volumen de la muestra. El otro tipo es la porosidad cerrada, formada por poros de forma redondeada, de mayor tamaño y de distribución irregular. Por tanto, la porosidad total de la pieza, ε_T , vendrá dada por,

$$\varepsilon_T = \varepsilon_a + \varepsilon_c \quad [7]$$

donde ε_a es la porosidad abierta (%) y ε_c es la porosidad cerrada (%).

La porosidad abierta se calcula, como ya se ha comentado, por medio de la norma ASTM C373-88. Para conocer la porosidad cerrada de la pieza debemos conocer, según la ecuación [7], la porosidad total (ε_T), que se calcula por:

$$\varepsilon_T = \left(1 - \frac{D_{ap}}{D_r}\right) \times 100 \quad [8]$$

donde D_{ap} y D_r , es la densidad aparente (g/cm^3) y real (g/cm^3) de la muestra, respectivamente.

III.3.1.4. Contracción lineal

La contracción lineal de todas las piezas cocidas, expresada en porcentaje, se ha determinado según la ecuación:

$$CL = \frac{L_s - L_c}{L_s} \times 100 \quad [9]$$

donde L_s es el diámetro de la probeta seca en crudo (mm) y L_c es el diámetro de la probeta cocida (mm). Las medidas de contracción lineal se han realizado sobre series de siete probetas cocidas a cada una de las temperaturas de cocción ensayadas.

III.3.2. Análisis químico

Los análisis químicos de la arcilla AR-2097-G y del feldespato FC-100 fueron facilitados por la empresa suministradora (Euroarce, S.A). La composición química de la arena silícea se ha determinado por fluorescencia de rayos-X (FRX) por medio de fusión con tetraborato de litio (0,3:5,5) y medida en un espectrómetro Philips PW-1404. El sodio se ha medido por absorción atómica tras fusión con metaborato de litio y medida en un equipo Varian FS-220. La pérdida por calcinación (PPC) se ha determinado a 950°C.

III.3.3. Análisis por difracción de rayos-X (DRX)

El análisis de las fases mineralógicas presentes en las materias primas y en todas las piezas cocidas de gres porcelánico se ha llevado a cabo en un difractómetro Philips X'PERT MPD con radiación $\text{CuK}\alpha$, en muestras molidas en un mortero de carburo de wolframio y tamizadas a un tamaño de partícula $< 60\mu\text{m}$. El barrido se ha realizado en el intervalo 5°-75°.

La Tabla III recoge las fichas de difracción PDF, seleccionadas de la base de datos del *International Centre for Standard Data (ICSD)* (161), para la identificación de las fases cristalinas presentes en las materias primas y en las probetas de gres porcelánico cocidas a las diferentes temperaturas.

Tabla III. Fichas de difracción de rayos-X seleccionadas para la identificación de las fases cristalinas presentes en las materias primas y en las probetas de gres porcelánico

Fase cristalina	PDF
Albita	19-1184
Caolinita	06-0221
Cuarzo	46-1045
Microclina	19-0926
Moscovita	06-0263
Mullita	15-776

III.3.4. Estudio de la cinética de cristalización

La cinética de cristalización de mullita en gres porcelánico se ha estudiado por Análisis Térmico diferencial (ATD) con objeto de determinar la energía de activación asociada a la formación de mullita, los parámetros n y m (indicativos de la morfología de crecimiento) y el factor de frecuencia, k_0 , de la reacción de formación de mullita.

III.3.4.1. Tratamiento isotérmico

La base teórica para interpretar los resultados ATD es proporcionada por la teoría de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), la cual describe la evolución de la fracción de cristalización, x , con el tiempo, t , durante la transformación de una fase bajo condiciones isotérmicas:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad [10]$$

donde x es el volumen de la fracción cristalizada después de un tiempo t , n es el exponente de Avrami y k es la constante de velocidad de la reacción, la cual depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación tipo Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [11]$$

donde k_0 es el factor de frecuencia, E es la energía de activación aparente, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura isotérmica en Kelvin. Tomando logaritmos en la ecuación [10] y reordenando términos resulta en:

$$-\ln(1-x) = (kt)^n \quad [12]$$

Después de tomar logaritmos dos veces se obtiene:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad [13]$$

A una temperatura dada, los valores de n y k pueden ser obtenidos de una curva isotérmica de ATD usando la ecuación [13] por ajuste por mínimos cuadrados de la representación $\ln[-\ln(1-x)]$ frente a $\ln t$. Los valores de k se han evaluado a diferentes temperaturas repitiendo el mismo procedimiento. La energía de activación, E , y el factor de frecuencia, k_0 , también son evaluados a partir de la forma logarítmica de la ecuación [11] mediante ajuste por mínimos cuadrados de la representación de $\ln k$ frente a $1/T$.

La velocidad de cristalización se puede expresar como:

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(x) \quad [14]$$

y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E}{RT} \quad [15]$$

Estas ecuaciones se han obtenido mediante procesos de cristalización isotérmica, pero también han sido probadas, con ciertas restricciones (162), para experimentos no-isotérmicos con resultados igualmente satisfactorios.

Ligero y col. (163) han propuesto un método matemático por medio de técnicas no isotérmicas. La fracción cristalizada, x , a una temperatura varía a diferentes velocidades de calentamiento y por tanto, también son diferentes las curvas dx/dt frente a la temperatura. Si seleccionamos el mismo valor de x en cada experimento a diferentes velocidades de calentamiento, debería haber una relación lineal entre los correspondientes valores de dx/dt y $1/T$, de las cuales a partir de la pendiente calculamos la energía de activación, E . Por lo tanto, es posible calcular, a través de la ecuación [6], los valores de $\ln[k_0 f(x)]$ a cada velocidad de calentamiento para cada fracción cristalizada. De la gráfica $\ln[k_0 f(x)]$ frente a x , podemos seleccionar diferentes pares de x_1 y x_2 que satisfacen la condición:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \quad [16]$$

y por tanto,

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \quad [17]$$

El parámetro de Avrami, n , se puede calcular a partir de la ecuación [8]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \quad [18]$$

y una vez que el parámetro de Avrami es determinado, el factor de frecuencia, k_0 , puede ser también calculado por la siguiente ecuación:

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln k_0 + \ln n + \ln(1-x) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] \quad [19]$$

III.3.4.2. Tratamiento no isotérmico

En un experimento de ATD no-isotérmico, la temperatura cambia linealmente con el tiempo a una velocidad de calentamiento constante conocida $\phi(dT/dt)$:

$$T = T_0 + \phi t \quad [20]$$

donde T_0 es la temperatura inicial, y T es la temperatura después de un tiempo t . A medida que la temperatura cambia constantemente, k varía con el tiempo en una forma más complicada, y la ecuación se convierte en:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T-T_0)}{\phi} \right]^n \right\} \quad [21]$$

Si la velocidad de transformación es máxima a la temperatura del máximo del pico de ATD, entonces $T=T_P$ y

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad [22]$$

Después de reducir y reorganizar la ecuación [21], Bansal y col. desarrollaron un método para análisis no-isotérmico (164), quedando la relación final de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{T_P^2}{\phi}\right) = \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln k + \frac{E}{RT_P} \quad [23]$$

De la representación de $\ln(T_P^2/\phi)$ frente a $1/T_P$ debería obtenerse una línea recta, de cuya pendiente y ordenada en el origen pueden calcularse E y k , respectivamente. El valor del exponente de Avrami, n , es determinado a partir del pico exotérmico de cristalización y está relacionada con T_P (165, 166) según:

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \frac{T_P^2}{E/R} \quad [24]$$

donde ΔT es la anchura del pico de cristalización a la mitad de su altura.

Otro método cinético utilizado comúnmente para analizar los datos de ATD es el método Kissinger, el cual se expresa como:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_P^2}\right) = -\frac{E}{RT_C} + \text{constante} \quad [25]$$

donde T_P es la temperatura del máximo del pico de cristalización y ϕ es la velocidad de calentamiento. La representación de $\ln(\phi/T_P^2)$ frente a $1/T_P$ se ajusta a una línea recta, de cuya pendiente se calcula la energía de activación para la cristalización, E .

Matusita y col. (167, 168, 169) han propuesto una forma modificada de la ecuación de Kissinger como:

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE}{RT_p} + \text{constante} \quad [26]$$

donde n es el parámetro de Avrami, indicativo del modo de cristalización y m es un factor numérico que depende de la dimensionalidad de crecimiento del cristal. Los valores de n y m para diferentes mecanismos de cristalización están mostrados en la Tabla IV.

Tabla IV. Valores de n y m para varios mecanismos de cristalización

	Tridimensional (poliedros)		Bidimensional (láminas)		Unidimensional (agujas)	
	n	m	n	m	n	m
Nucleación en volumen con número variable de núcleos						
Reacción interfacial	4	3	3	2	2	1
Difusión	2.5	1.5	2	1	1.5	0.5
Nucleación en volumen con número constante de núcleos						
Reacción interfacial	3	3	2	2	1	1
Difusión	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5
Nucleación en superficie						
Reacción interfacial	1	1	1	1	1	1
Difusión	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

III.3.5. Cuantificación de fases cristalinas por el método Rietveld

III.3.5.1. Fundamentos del método.

Las ecuaciones básicas del análisis cuantitativo de fases relacionan la intensidad difractada con la abundancia de fase cristalina en una muestra. En el trabajo de Alexander y Klug (170) la ecuación para la geometría Bragg-Brentano expresa dicha relación por medio de la ecuación:

$$I_{ij} = \frac{K_{ij}c_j}{\rho_j\mu^*} \quad [27]$$

donde I_{ij} es el área integrada del pico de difracción i -ésimo para la fase j -ésima, K_{ij} es un factor que se definirá más adelante, c_j , es la fracción en peso de la fase j , ρ_j es la densidad de fase j y μ^* es el coeficiente de absorción másica de la muestra.

El objetivo principal es obtener el valor de c_j . Como se observa de la ecuación [27], el valor de I_{ij} es proporcional a c_j , es decir, hay una relación entre el área del pico de difracción y la cantidad de una fase cristalina.

La constante K_{ij} de la ecuación anterior se puede expresar como el producto de dos términos:

$$K_{ij} = K_e R_{ij} \quad [28]$$

donde K_e es una constante para un sistema experimental dado y R_{ij} , es el factor de Lorentz para la corrección de la polarización, que es constante para una reflexión dada (171).

Los métodos clásicos anteriores al método de refinamiento propuesto por Rietveld, utilizados en el análisis cuantitativo de fases (172, 173, 174, 175), se basan en el estudio de un pico aislado o de un conjunto reducido de ellos. Por el contrario, el método propuesto por Rietveld en 1969 (176) se basa en el análisis del difractograma completo. Hay dos formas de abordar este análisis de todo el difractograma, el primero consiste en la

separación del difractograma total en difractogramas individuales, es decir, en los difractogramas de cada fase que forma la mezcla (177, 178). Este método se basa en el conocimiento de las formas y posiciones de los picos de difracción y no requiere información estructural o de la composición. Así, una vez separado un difractograma en patrones individuales, se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías clásicas de análisis cuantitativo. Para la aplicación de este método hay que disponer de una colección de difractogramas de las fases puras a modo de patrones.

La segunda forma de abordar este tipo de estudio es considerar el difractograma total como la suma de los patrones individuales escalados de cada fase, e intentar extraer la información sin realizar separación en componentes. El método Rietveld está basado en esta metodología y al emplear todo el difractograma de polvo, se puede resolver el problema del solapamiento de picos, lo que permite extraer la máxima información del difractograma. Una limitación importante del método Rietveld para el análisis cuantitativo de fases es que se deben conocer las estructuras cristalinas de todas las fases presentes antes de comenzar el refinamiento.

El refinamiento consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma calculado y el difractograma experimental. El parámetro a minimizar se expresa por la ecuación:

$$R = \sum_i W_i |Y_i(O) - Y_i(C)|^2 \quad [29]$$

donde $Y_i(O)$ y $Y_i(C)$ son la intensidad observada y la calculada en el punto i -ésimo del conjunto de datos, y W_i es el peso asignado a ese dato.

Para obtener las intensidades calculadas es necesario disponer de dos conjuntos de datos. Por un lado, se necesitan los parámetros de cada una de las fases presentes en la muestra, que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones, es decir, parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, coeficientes de agitación térmica y factores de ocupación. Este conjunto de parámetros, sin incluir los valores de la celdilla unidad y el grupo espacial de cada fase cristalina, se suelen englobar bajo un conjunto denominado *parámetros atómicos*. Por otro lado, hay un grupo de parámetros que afectan a todo el

difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma. Este conjunto de variables denominadas *parámetros globales*, son entre ellos factores de escala del difractograma total y de cada fase para mezclas cristalinas, parámetros del fondo y de la forma de los picos, desplazamiento del cero, etc.

En el difractograma de una fase pura, α , la intensidad de cada punto i se determina sumando la contribución de la línea de fondo y todas las reflexiones de Bragg vecinas por medio de la expresión:

$$Y_i(C) = S_\alpha \sum_{(hkl)} m_{hkl} |F_{(hkl)\alpha}|^2 G(\Delta\theta_{i(hkl)\alpha}) L_P(2\theta_i) P_{(hkl)\alpha} + Y_b(C) \quad [30]$$

donde S_α es el factor de escala de la fase α , m_{hkl} es la multiplicidad de la reflexión hkl , $F_{(hkl)\alpha}$ es el factor de estructura para la reflexión hkl , $G(\Delta\theta_{i(hkl)\alpha})$ es la función de la forma de los picos, $L_P(2\theta_i)$ contiene los factores de la corrección de Lorentz y polarización, $P_{(hkl)\alpha}$, que se usa si es necesario, es la función para la orientación preferente de la reflexión de Bragg, el factor de corrección de la absorción (que depende de la geometría del difractómetro) y de extinción e $Y_b(C)$ es la línea de fondo.

Para una muestra de n fases, la ecuación [30] se puede expresar como:

$$Y_i(C) = \sum_n S_n \sum_{(hkl)} m_{(hkl)} |F_{(hkl)n}|^2 G(\Delta\theta_{i(hkl)n}) L_P(2\theta_i) P_{(hkl)n} \quad [31]$$

Considerando el área integrada de una reflexión individual con la intensidad del fondo corregida, a partir de la ecuación [28], nos queda la ecuación simplificada:

$$S_\alpha = K_e \frac{C_\alpha}{(ZMV)_\alpha \mu^*} \quad [32]$$

donde K_e es una constante para un sistema experimental dado, C_α es la fracción en peso de la fase α (%), μ^* es el coeficiente de absorción másico de la muestra y por último Z , M y V son, respectivamente, el número de unidades de fórmula por celdilla unidad, la masa molecular (uma) y el volumen de la celdilla unidad (\AA^3) (171).

Por tanto, en un análisis de Rietveld de una muestra multifásica, los factores de escala contienen la información cuantitativa. Sin embargo, el valor de K_e y el coeficiente de absorción másico (μ^*) de la muestra no son fáciles de determinar. Así que en una muestra desconocida se hace la restricción de que la suma de todas las fracciones en peso de las fases sea la unidad, es decir el método de Rietveld calcula intensidades absolutas pero asumiendo un 100% de fases cristalinas en la muestra.

Por ejemplo en una muestra de dos fases, α y β se tendría que:

$$C_\alpha = \frac{C_\alpha}{C_\alpha + C_\beta} \quad [33]$$

donde C_α y C_β son, respectivamente las fracciones en peso de la fase α y β .

La ecuación anterior se puede generalizar en términos de factores de escala para una mezcla de n fases, usando la expresión siguiente:

$$C_\alpha = \frac{S_\alpha (ZMV)_\alpha}{\sum_{i=1}^n S_i (ZMV)_i} \quad [34]$$

La calidad de un refinamiento del diagrama de DRX se juzga a partir de los residuos en las intensidades usando los factores de acuerdo que se definen a continuación:

El factor R_{wp} o factor del diagrama ponderado, donde el cómputo se realiza para todos y cada uno de los puntos del difractograma.

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n W_i (Y_i(O) - Y_i(C))^2}{\sum_{i=1}^n W_i Y_i^2(O)}} \quad [35]$$

En el caso de un buen ajuste R_{wp} sería bajo.

Existe otro conjunto de valores de desacuerdo similares a los que se publican en los estudios de monocristal. En este caso se computa la diferencia entre los factores de estructura F_{hkl} observados y los calculados a partir del modelo estructural refinado de cada fase. El factor R_F debido a los factores de estructura se expresa como:

$$R_F = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(O) - F_{hkl}(C)|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(O)} \quad [36]$$

Los valores de R_F inferiores a 5-6% indican que el modelo estructural es correcto. Valores superiores están indicando algún tipo de problema que puede estar en la descripción estructural, en la descripción de la forma o bien en la calidad de los datos grabados.

III.3.5.2. Análisis cuantitativo del material no-difractante

Cuando se lleva a cabo un refinamiento Rietveld puede ocurrir que no todas las fases sean cristalinas. Puede suceder que en el material analizado existan fases cristalinas desconocidas en muy pequeña proporción y que otras sean de carácter amorfo, por lo que no se puede cumplir, en estos casos, que el total de la muestra sea cristalina. Para obviar este problema en el refinamiento de los resultados, existe un método que permite calcular el material de la naturaleza citada (no-difractante y amorfo) por la metodología Rietveld. En este caso, el material o fases que el método Rietveld puede determinar incluye:

1. Todo el material amorfo, es decir, sin orden estructural de largo alcance, como por ejemplo la fase vítrea residual de un material vitrocerámico, la fase vítrea de un gres porcelánico, etc.

2. Las fases que no difractan por tratarse de regiones de borde de grano o defectos de microcristales
3. Las fases cristalinas minoritarias no tenidas en cuenta
4. Las fases cristalinas presentes en muy pequeña proporción

El problema del refinamiento se reduce si se sabe que el contenido de fase amorfa es la contribución principal al material no-difractante. Así pues, conocer previamente el contenido de fase amorfa es necesario y de gran importancia para facilitar el refinamiento de los resultados de difracción de rayos-X. En principio, la determinación del material amorfo de una muestra por el método Rietveld debe ser sencilla. Inicialmente se debe preparar una mezcla con una cantidad de un patrón conocido de alta pureza y contenido de amorfo prácticamente despreciable. Si la muestra analizada tiene una o varias fases amorfas, la fase cristalina presente tiene un porcentaje refinado con el método de Rietveld menor que el de la pesada de la muestra. En consecuencia, la fracción del patrón será sobreestimada.

El procedimiento relaciona el contenido de fase amorfa, A (%), con la pequeña sobreestimación del patrón cristalino en el refinamiento de Rietveld según la ecuación,

$$A = \frac{1 - (W_s/R_s)}{100 - W_s} \times 10^4 \quad [37]$$

donde W_s (%) representa la concentración en peso del patrón cristalino y R_s (%) la concentración del mismo obtenida con el método de Rietveld. De cualquier forma, para obtener un buen análisis del contenido del material no-difractante, todos los errores sistemáticos de los datos de difracción de polvo deben ser minimizados.

En la actualidad existen un gran número de programas informáticos que, basados en el método de Rietveld, realizan refinamientos de estructuras cristalinas y análisis cuantitativo de muestras multifásicas a partir de datos de difracción de polvo. En este trabajo de

investigación, para el análisis cuantitativo de fases se ha utilizado el paquete de programas cristalográficos *GSAS (Generalized Structure Analysis System)* (179).

Los difractogramas utilizados para el refinamiento Rietveld se han realizado en un difractómetro de rayos-X Siemens D5000 a 40 kV y a 30mA. El rango de medidas se ha obtenido entre 10°-70° (2 θ), en pasos de 0,03° y tiempo de conteo de 8s. A todas las muestras se les ha añadido un patrón de ~30% α -Al₂O₃ calcinada de alta pureza (PDF 43-1484). La homogeneización de la muestra problema se ha llevado a cabo en un mortero de ágata, con acetona, durante 15 minutos.

III.3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microestructura, tanto de las materias primas como de las muestras de gres porcelánico de referencia y modificado, se ha observado por MEB en los siguientes equipos:

- Microscopio Philips XPERT trabajando a un voltaje de aceleración de 20kV y dotado de un espectrómetro de estado sólido con ventana de berilio para análisis semicuantitativo por dispersión de energía de rayos-X (EDS).
- Microscopio Philips XL30 trabajando a un voltaje de aceleración de 20kV con detector de Si dopado con Li, con ventana ultrafina para análisis semicuantitativo por dispersión de energía de rayos-X (EDS).

La arcilla AR-2097G, el feldespato FC-100 y la arena silíceas se han observado en muestras tal y como fueron suministradas, depositadas directamente sobre un portamuestras.

En cuanto a las piezas cocidas de gres porcelánico, la evolución de la microestructura y de la morfología de las fases durante el ciclo de cocción se ha estudiado tanto en fractura como en muestras desbastadas con papel de SiC y pulidas hasta un acabado de 1 μ m con spray de diamante. Con objeto de resaltar las fases cristalinas, ambos tipos de probetas (fractura y pulidas) se han sometido a un ataque ácido con una solución de HF 15% durante 4 minutos, seguido de lavado con agua y acetona (180). Por otro lado, el desarrollo de la porosidad se ha examinado en la superficie de muestras pulidas sin atacar.

En todos los casos, las probetas para su observación se han adherido a los portamuestras por medio de una lámina doble-adhesiva de carbón y han sido recubiertas por una fina capa de Au/Pd. La metalización se ha realizado en un equipo Balzers SCD 050.

III.3.7. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

La técnica de ATD permite obtener información sobre las transformaciones físicas y químicas de una muestra durante su calentamiento en una atmósfera específica. Los cambios físicos están relacionados con las transiciones polimórficas, transiciones vítreas y fusión, mientras que entre los cambios químicos se encuentran procesos de deshidratación, disociación, descomposición, etc. El análisis se basa en la comparación de la temperatura de calentamiento de la muestra y de otra sustancia inerte al calentamiento, las variaciones calorimétricas entre ambas temperaturas se manifiestan como efectos exotérmicos (reacciones de descomposición, disociación gaseosa, evaporación y fusión) ó endotérmicos (reacciones de oxidación, cristalización y desvitrificación) (181).

Por su parte, el análisis termogravimétrico muestra la variación de peso en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, como consecuencia de las reacciones que experimenta la muestra durante su calentamiento. La combinación de ambas técnicas (ATD/TG) permite extraer conclusiones más precisas sobre las reacciones producidas.

En este trabajo se han obtenido las curvas de ATD/TG de todas las materias primas, así como de la composición de gres porcelánico. Para ello se ha utilizado equipo SETARAM Labsys en atmósfera de aire, utilizando crisoles de platino y alúmina calcinada como patrón de referencia, en atmósfera oxidante (aire) y velocidad de calentamiento de 50°C/min. Para el estudio cinético del crecimiento cristalino de la fase mullita se han utilizado diferentes velocidades de calentamiento desde 10 a 40 °Cmin⁻¹.

III.3.8. Propiedades mecánicas

III.3.8.1. Resistencia a flexión

La resistencia a flexión, σ_f , se ha determinado de acuerdo a la norma UNE-EN 843-1 “Cerámicas técnicas avanzadas, cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 1: Determinación de la resistencia a flexión”, en una máquina de ensayos a tres puntos SERVOSIS de 1000N (Figura 14). Los ensayos se han realizado mediante un método de flexión a tres puntos sobre probetas prismáticas de dimensiones 5 x 1 x 0,8cm, con una velocidad de carga de 3mm/min y 36mm de separación entre rodillos.



Figura 14. Máquina de ensayos mecánicos con el dispositivo de carga preparado y visión más detallada del ensayo a flexión en tres puntos.

El nivel de resistencia determinado con este ensayo se calcula sobre la base de la teoría de la flexión elástica lineal de una viga delgada, asumiendo que el material a ensayar es elásticamente homogéneo e isótropo y muestra comportamiento lineal en la relación tensión-deformación (Ley de Hooke).

El cálculo de σ_f (Nmm⁻², MPa) se realiza a partir de la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3F_m \cdot l}{2bh^2} \quad [41]$$

donde F_m es la fuerza máxima en el momento de la rotura (N), l es la distancia entre los centros de los rodillos (mm), b es la anchura de la probeta (mm) y h es el espesor de la misma.

Como consecuencia de la naturaleza frágil de los materiales cerámicos, usualmente se obtiene un amplio rango de resultados a partir de cierto número de probetas, nominalmente idénticas, lo que obliga a tener una gran precaución a la hora de interpretar los resultados. En este caso, para cada una de las temperaturas de cocción seleccionadas el ensayo de resistencia a flexión se ha realizado sobre diez probetas, indicándose el resultado como el valor medio y su desviación estándar.

III.3.8.2 Microdureza Vickers, tenacidad y módulo de elasticidad

La caracterización de propiedades mecánicas se ha llevado también a cabo mediante ensayos de indentación en un microdurómetro Matsuzawa (Figura 15), con puntas de diamante Vickers (base piramidal cuadrada) y Knoop (base piramidal rómbica), para determinar los valores de microdureza, H_v , tenacidad de fractura, K_{IC} y módulo de elasticidad o de Young, E .

Los ensayos se han realizado sobre probetas desbastadas con SiC y pulidas con polvo de diamante de 6, 3 y 1 μ m. Las muestras se han sometido a una carga de 0,5kg durante 15s.

El valor de la microdureza Vickers (H_v) se obtiene a partir de la expresión:

$$H_v = 0,47 \frac{P}{a^2} \cdot 9,8 \times 10^3 \quad [42]$$

donde P es la carga aplicada (kg) y a (μm) la diagonal de la indentación Vickers (Figura 17).



Figura 15. Microdurómetro utilizado para la caracterización de propiedades mecánicas por medidas de indentación.

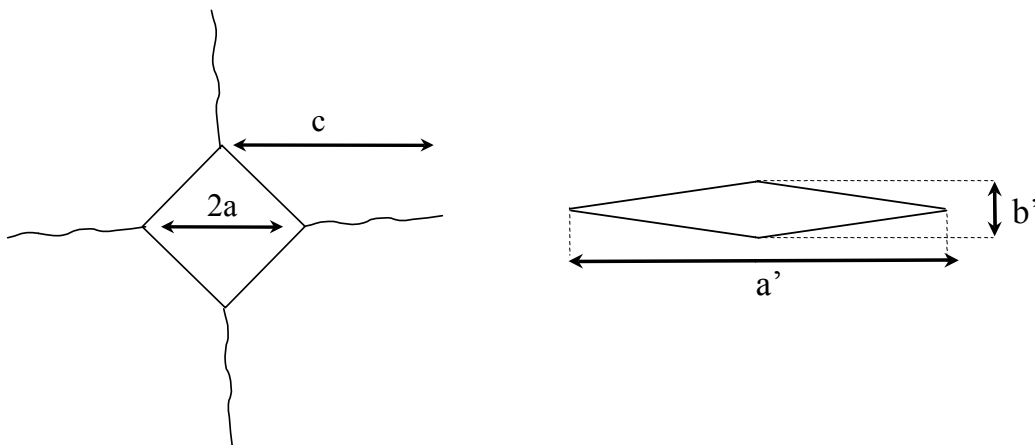


Figura 16. Huellas realizadas por las puntas Vickers y Knoop

El valor de la tenacidad de fractura (K_{IC}) se ha calculado a partir de la ecuación de Evans (182):

$$K_{IC} = 0,048 \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,32} \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0,4} H_v \sqrt{a} \text{ para la relación } c/a \geq 2,5 \quad [43]$$

$$K_{IC} = 16 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \text{ para la relación } c/a \leq 2,5 \quad [44]$$

donde H_v es la microdureza (GPa), c es la longitud de la grieta (μm), a es el radio de indentación Vickers (μm), P es la carga aplicada (kg) y E es el módulo de Young o de elasticidad (GPa) calculado por indentación Knoop (183):

$$H_v/E = 0,312 - 2,22 \frac{b'}{a'} \quad [45]$$

donde a' y b' (μm) son los radios de indentación Knoop (Figura 16).

IV. Resultados y Discusión

IV.1. Caracterización de las materias primas

IV.1.1. Arcilla (AR-2097-G)

La Tabla V muestra el análisis químico y mineralógico de la arcilla AR-2097-G, facilitados por Euroarce. Se trata de una arcilla caolinífera compuesta, como es de esperar, por SiO_2 y Al_2O_3 como óxidos mayoritarios y cuya composición química está dentro del intervalo típico de composición de las arcillas denominadas “ball clay” (40-60% SiO_2 , 25-40% Al_2O_3 , 0,25-4,0% Fe_2O_3 , 0-0,75% Na_2O y 0,5-4,0 K_2O) (184). La presencia de pequeñas proporciones de CaO y MgO indica la existencia de impurezas como calcita (CaCO_3) y dolomita (CaMgCO_3). Desde el punto de vista mineralógico, la arcilla está formada principalmente por caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) junto con impurezas de moscovita ($\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) y cuarzo (SiO_2) y otros compuestos minoritarios, en los que estarán incluidos los carbonatos y los óxidos de hierro y titanio que, por estar en pequeña proporción, no son detectados en su difractograma de rayos-X (Figura 17). Es de destacar que el porcentaje de óxidos colorantes, en este caso Fe_2O_3 y TiO_2 , no es demasiado alto (2,23%), por lo que se puede considerar que, desde el punto de vista de su composición química y mineralógica, la arcilla AR-2097-G es apta para ser utilizada en la formulación de composiciones de gres porcelánico. Su densidad es $2,49 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$, valor que está dentro del intervalo $2,40\text{-}2,64 \text{ g/cm}^3$ característico de las arcillas caoliníferas (185).

La Figura 18 muestra el análisis granulométrico de la arcilla AR-2097-G. Se observa que la muestra tiene un tamaño muy fino, con un 40% de partículas con tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$ y la totalidad de la muestra por debajo de $70 \mu\text{m}$, no siendo necesaria una etapa de molienda previa a su incorporación en una composición de gres porcelánico. Desde el punto de vista granulométrico, la arcilla AR-2097-G puede ser también considerada del tipo “ball clay”, caracterizada por tener un alto contenido en partículas de tamaño inferior a $2 \mu\text{m}$ (185).

Tabla V. Análisis químico y mineralógico de la arcilla AR-2097-G

Análisis químico (% en peso)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.P.C
58,10	27,60	1,58	0,26	0,40	1,62	0,65	0,01	0,16	9,40
Análisis mineralógico (% en peso)									
caolinita		moscovita			cuarzo		otros		
70,6		12,7			10,6		6,1		

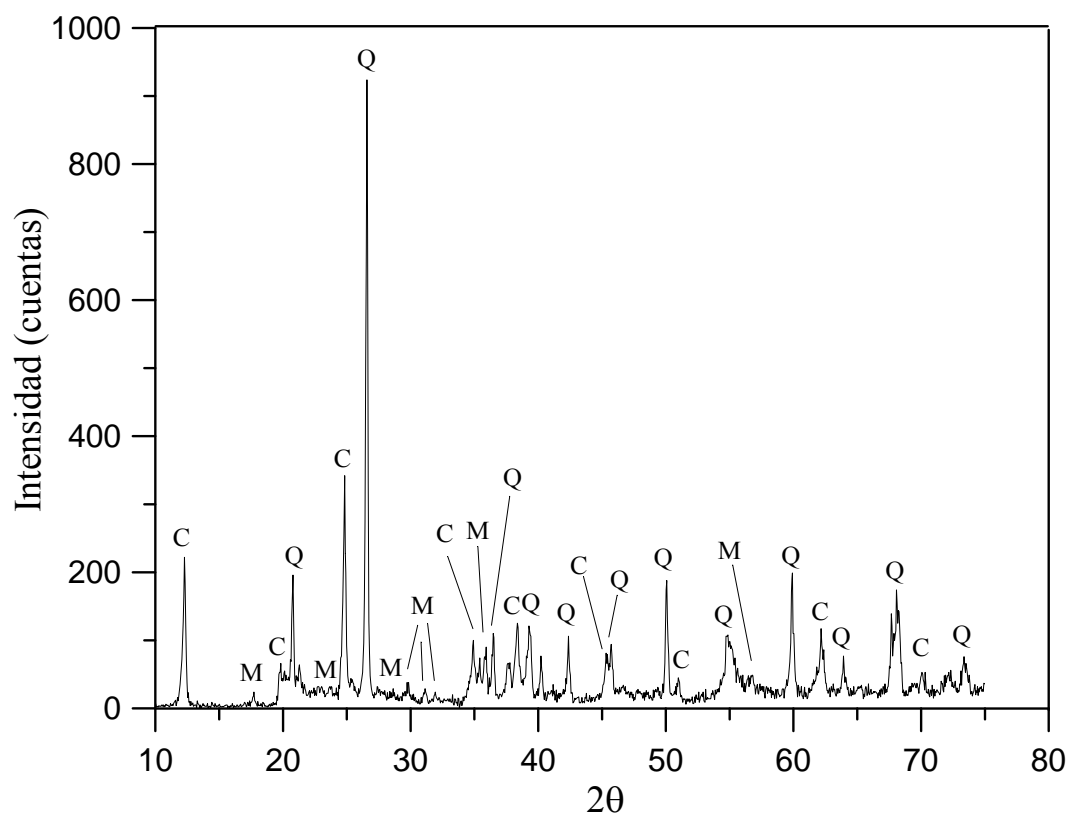


Figura 17. Difractograma de rayos-X de la arcilla AR-2097-G (Q = cuarzo; C = caolinita; M = moscovita).

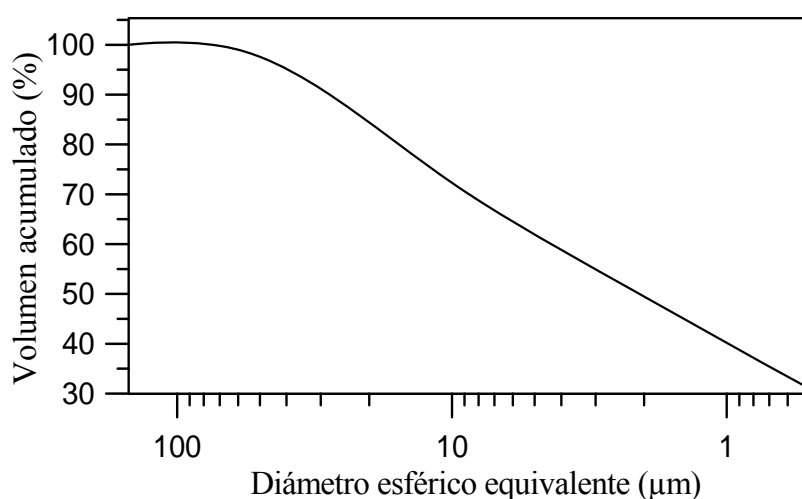
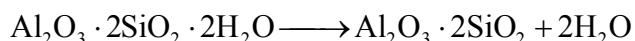
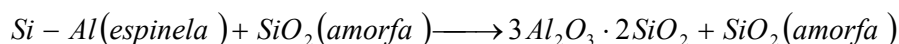


Figura 18. Análisis granulométrico de la arcilla AR-2097-G.

La Figura 19 muestra las curvas de ATD/TG de la arcilla AR-2097-G, en las que se observa el comportamiento térmico típico de la caolinita. A 100°C se aprecia una ligera disminución de peso del 0,9%, debido a la pérdida de agua de adsorción. La deshidroxilación de la caolinita, con la consiguiente pérdida del agua de constitución, tiene lugar entre 400° y 800°C y se manifiesta en la curva como un pico endotérmico centrado a 575°C que lleva asociado una pérdida de peso del 9,8%, valor muy próximo a la pérdida por calcinación de la muestra (Tabla VI) lo que indica que esta arcilla no lleva asociada materia orgánica como suele ser usual en arcillas caoliníferas. La deshidratación de la caolinita da lugar a la formación de metacaolinita según la reacción:



Esta transformación procede muy lentamente y la metacaolinita resultante posee una estructura de defectos extrema. Alrededor del 20% en volumen de la metacaolinita consiste en vacantes de red producidas por la liberación del agua inducida por la temperatura (186). El cambio estructural más significativo en esta reacción endotérmica es el cambio en la coordinación de los iones Al^{3+} , que pasan de coordinación octaédrica en la caolinita a coordinación tetraédrica y pentaédrica en la metacaolinita (184). A ~1000°C aparece un pico exotérmico debido a la formación de mullita según la reacción:



Finalmente, una bajada endotérmica a partir de $\sim 1250^\circ\text{C}$ indica el comienzo de la formación de una fase líquida. Como se ha visto anteriormente, la arcilla AR-2097-G contiene en su composición cationes fundentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ procedentes de la moscovita y de otras impurezas. Estos iones pueden reaccionar con el cuarzo, a partir de 1000°C , formando un líquido de elevada viscosidad que durante el enfriamiento da lugar a un vidrio en cuya red quedan incorporados dichos iones (187).

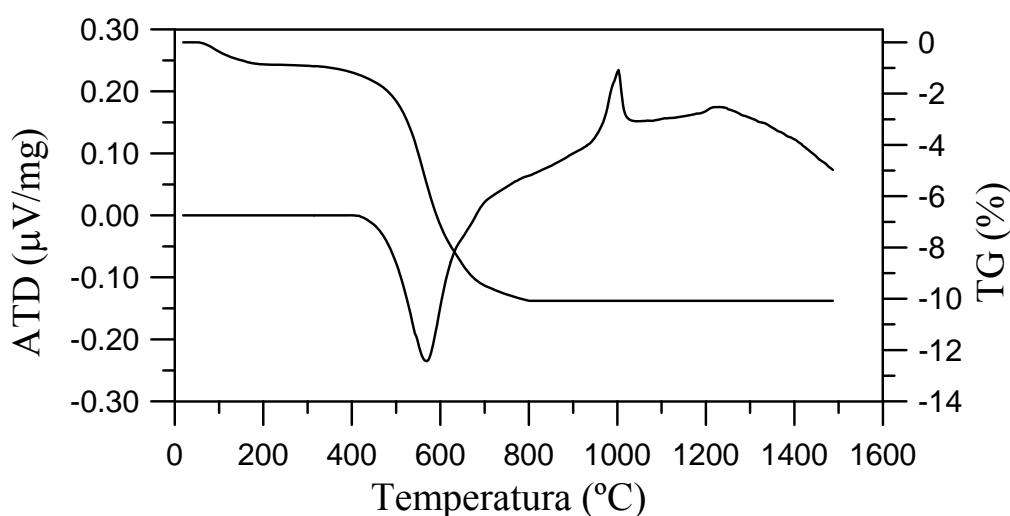


Figura 19. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) de la arcilla AR-2097-G.

La Figura 20 muestra varias micrografías de la arcilla AR-2097-G obtenidas por microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos. Se distingue claramente la morfología típica de la caolinita, con empaquetamientos de láminas de hábito pseudohexagonal y de pequeño tamaño formando partículas mayores (micrografía b). De igual forma, los cristales de forma prismática de cuarzo son fácilmente reconocibles (micrografía a). Ambas fases han sido también identificadas mediante análisis EDS, que han permitido además detectar cristales de moscovita (micrografía c) en los que se produce un aumento de los picos correspondientes al Fe y K.

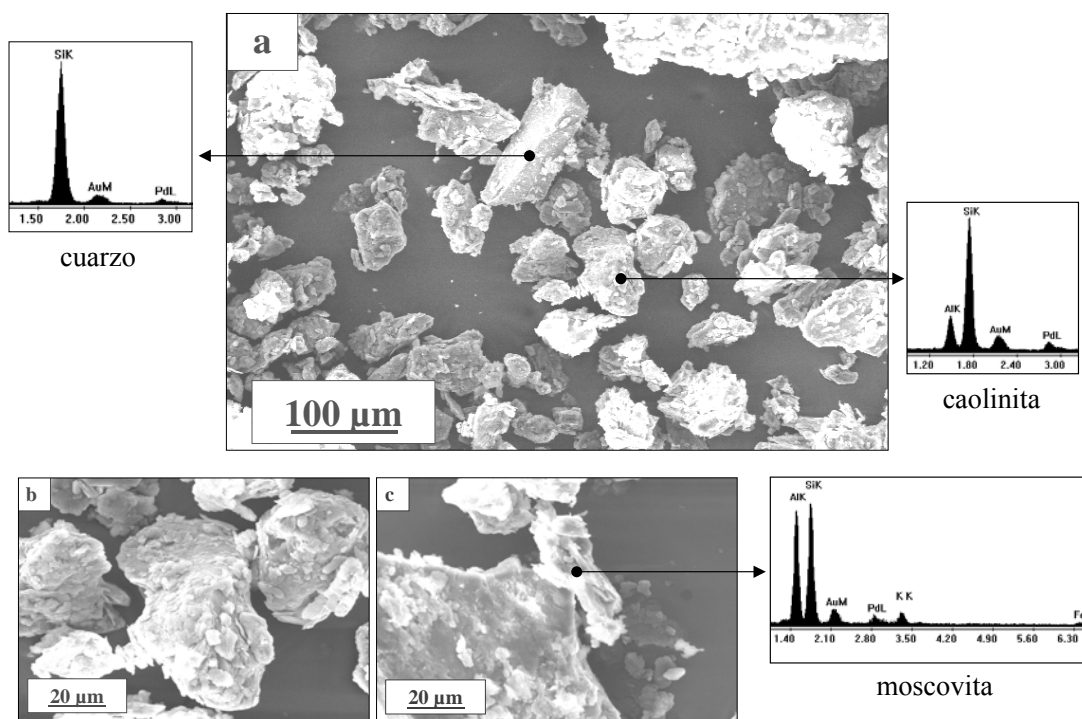


Figura 20. Micrografías obtenidas por MEB de la arcilla AR-2097-G.

IV.1.2. Feldespato potásico (FC-100)

La Tabla VI muestra el análisis químico y mineralógico del feldespato FC-100, facilitado por Euroarce. Se trata de un feldespato alcalino ya que el contenido en CaO es muy bajo y puesto que el porcentaje en K_2O es mayor del 10%, puede ser considerado como un feldespato potásico (11). De hecho, su análisis mineralógico tiene microclina ($KAlSi_3O_8$) como fase mayoritaria junto con albita ($NaAlSi_3O_8$), que normalmente aparece asociada a la microclina y es difícil de separar (13) y cuarzo como impureza.

La presencia de albita (11,8% Na_2O ; 19,4% Al_2O_3 ; 68,8% SiO_2) y cuarzo es ventajoso para el uso del feldespato FC-100 en la formulación de una pasta de gres porcelánico, ya que disminuyen la temperatura de formación de una fase líquida respecto al caso del feldespato potásico puro (16,9% K_2O ; 18,3% Al_2O_3 ; 64,8% SiO_2), altamente refractario, en el que la fase líquida aparece a temperatura muy elevada, como se observa de los diagramas de fases ternarios $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ y $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ de las Figuras 21 y 22.

Tabla VI. Análisis químico y mineralógico del feldespato FC-100.

Análisis químico (% en peso)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.P.C
69,86	16,45	0,06	0,54	0,06	2,28	10,20	0,05	0,50
Análisis mineralógico (% en peso)								
microclina		albita		cuarzo		otros		
65		20		13		2		

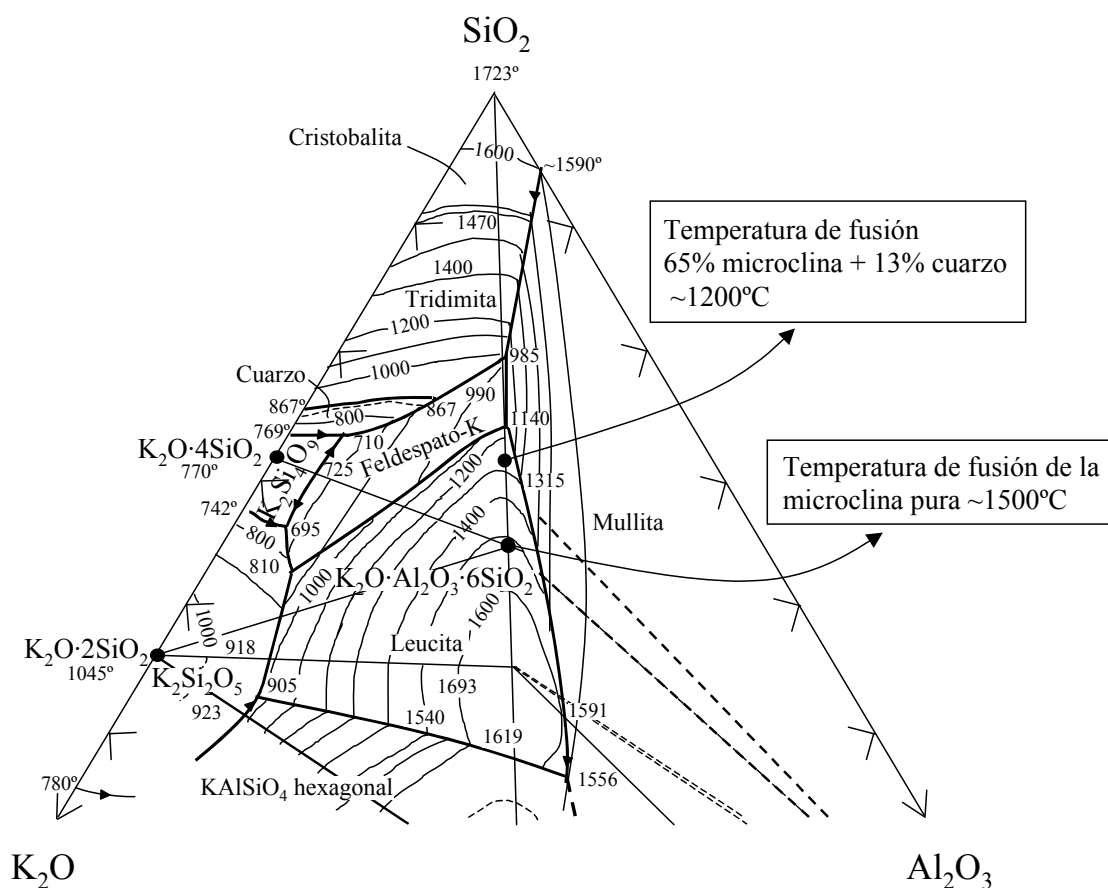


Figura 21. Diagrama de fases ternario del sistema K₂O-Al₂O₃-SiO₂ (17).

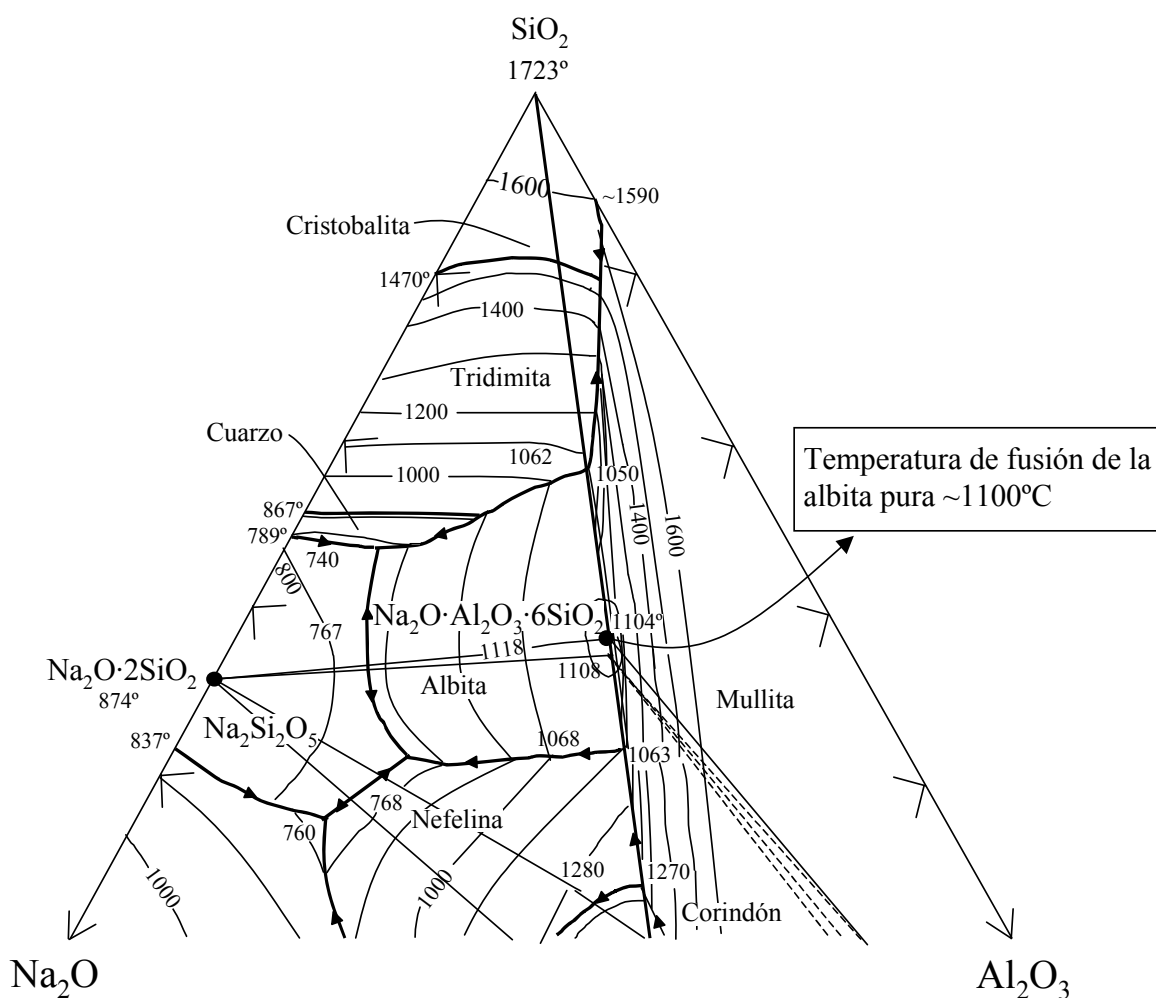


Figura 22-. Diagrama de fases ternario del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (17).

El análisis mineralógico muestra la presencia de otras impurezas que, por estar en un porcentaje muy pequeño, no son detectadas en su difractograma de rayos-X (Figura 23). La densidad del feldespato FC-100 es $2,52 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$.

La Figura 24 muestra el refinamiento Rietveld del feldespato FC-100. En este caso no se utilizó el método Rietveld con fines cuantitativos, sino más bien para verificar las fases cristalinas presentes en el feldespato ya que éstas presentan, generalmente, soluciones sólidas y es difícil su diferenciación (13). Se observa un buen refinamiento, por lo que albita y microclina que generalmente son difíciles de diferenciar por DRX son, efectivamente, las fases cristalinas presentes en el feldespato.

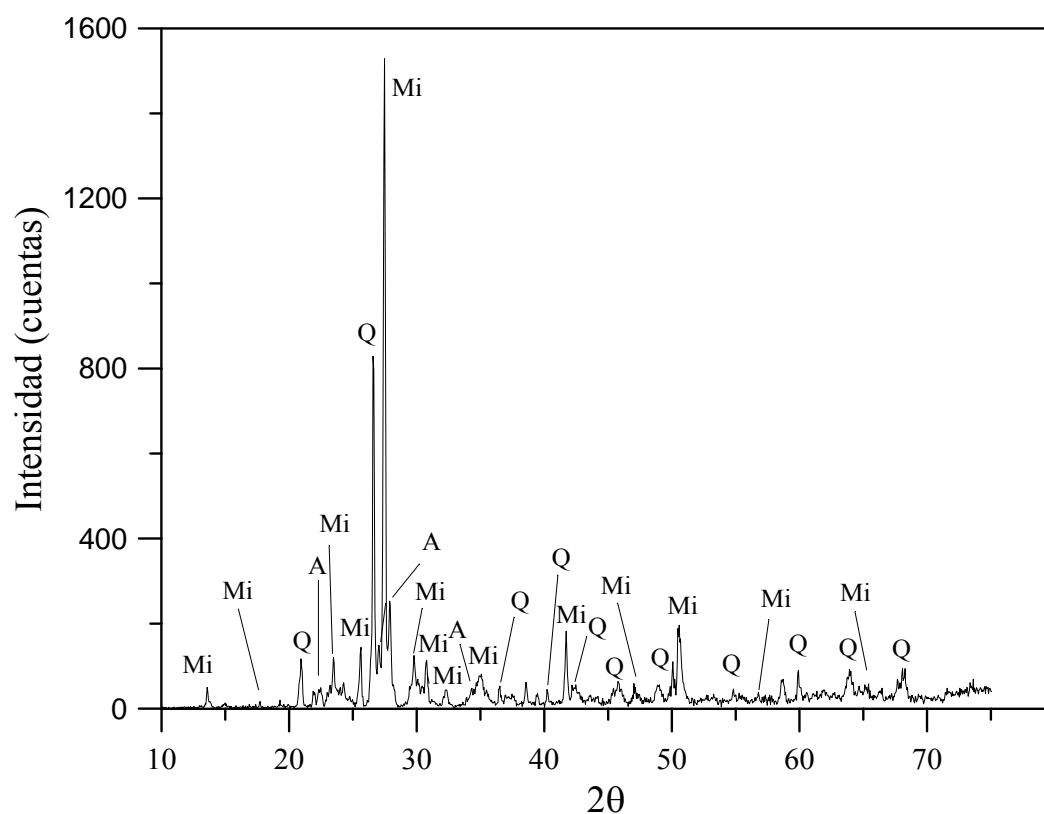


Figura 23. Difractograma de rayos-X del feldespato FC-100 (Q = cuarzo; Mi = microclina; A = albita).

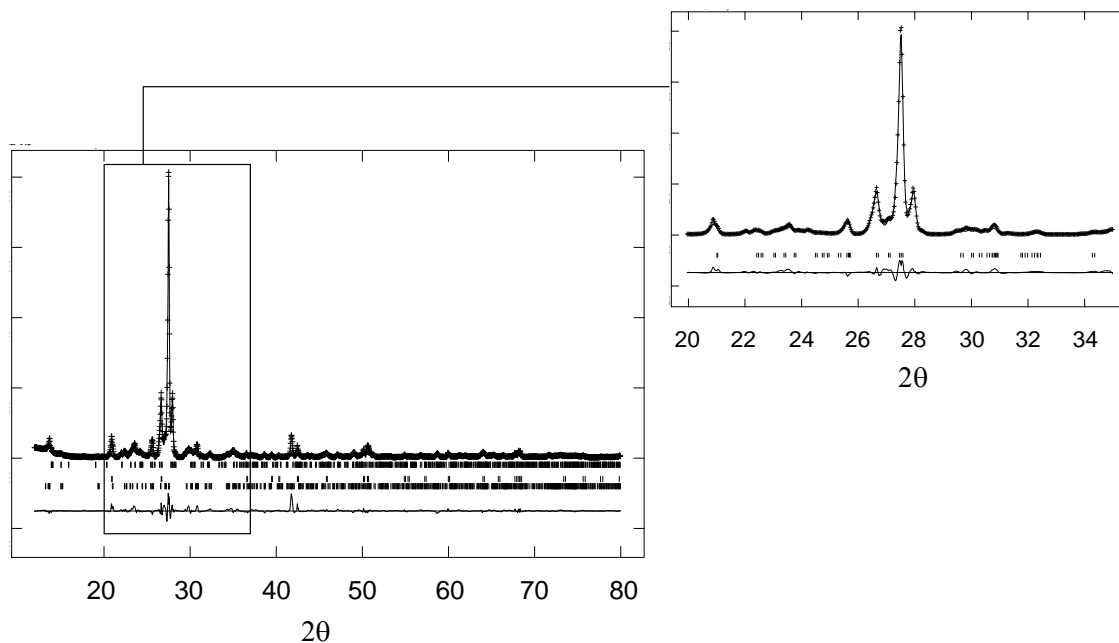


Figura 24. Refinamiento Rietveld del feldespato FC-100 y zona ampliada a bajo ángulo.

La Figura 25 muestra el análisis granulométrico del feldespato FC-100. La muestra tiene un tamaño muy fino, con un 50% de partículas con tamaño inferior a 20 μm y la totalidad de la muestra por debajo de 100 μm . Al igual que ocurre con la arcilla AR-2097-G, este feldespato no necesita de ninguna etapa de acondicionamiento previa a su incorporación en una composición de gres porcelánico.

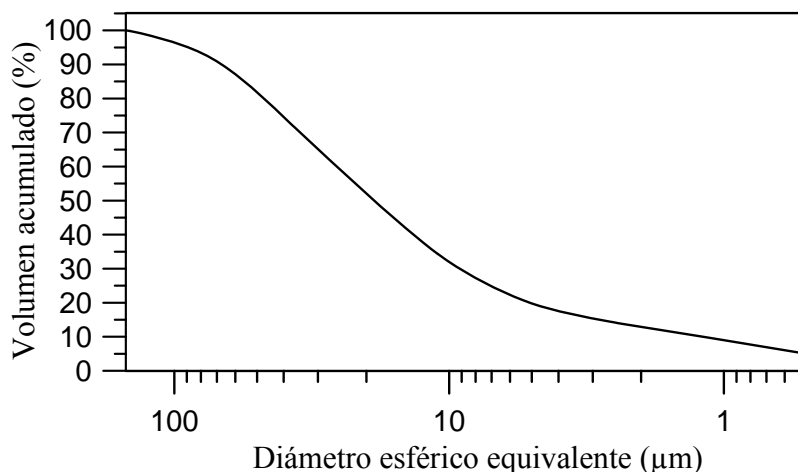


Figura 25. Análisis granulométrico del feldespato FC-100.

La Figura 26 presenta la morfología del feldespato FC-100. Se trata de una muestra homogénea, con partículas de tamaño inferior a 7 μm , uniformemente distribuidas y sin formar aglomerados, que corresponden a microclina. Los análisis EDS han permitido también distinguir, entre las partículas de mayor tamaño, granos de cuarzo y albita, que muestra en su superficie planos de maclado típicos de los feldespatos (188).

La Figura 27 muestra el análisis térmico ATD/TG del feldespato FC-100. Un pequeño pico endotérmico a $\sim 573^{\circ}\text{C}$, sin pérdida de masa asociada, es debido a la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo. Una bajada endotérmica a partir de 1150°C indica el comienzo de la formación de una fase líquida, que va a ser la responsable de la sinterización de las piezas de gres porcelánico durante el proceso de cocción, estando el feldespato FC-100 totalmente fundido a 1350°C . En cuanto al análisis termogravimétrico, no se observa ninguna variación de peso en el intervalo de temperatura estudiado.

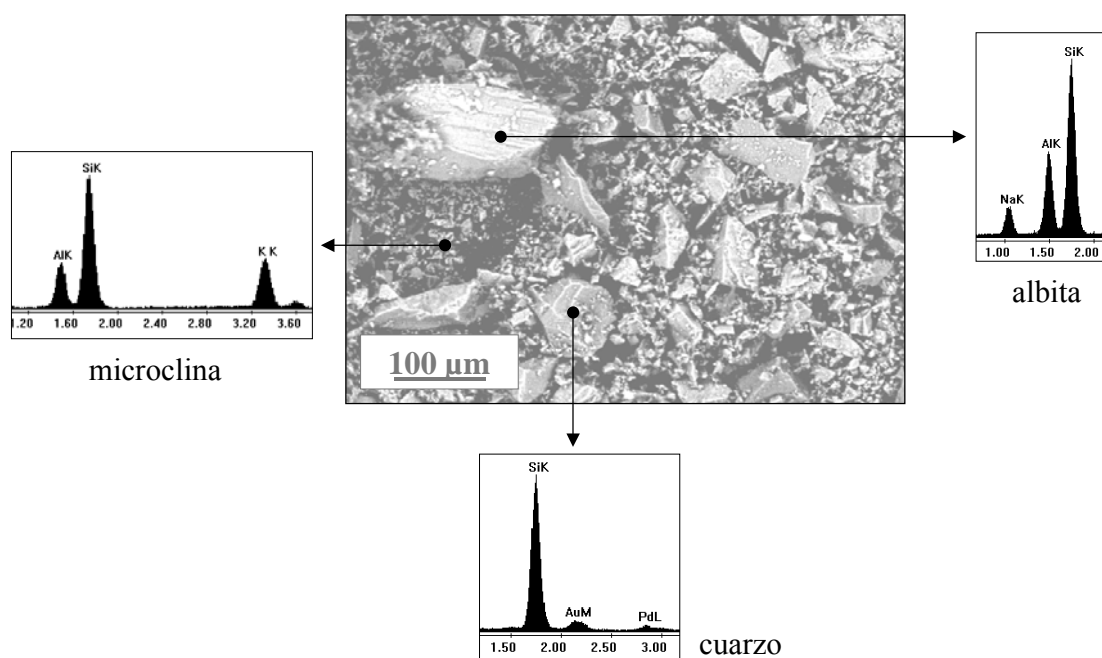


Figura 26. Micrografías obtenidas por MEB del feldespato FC-100.

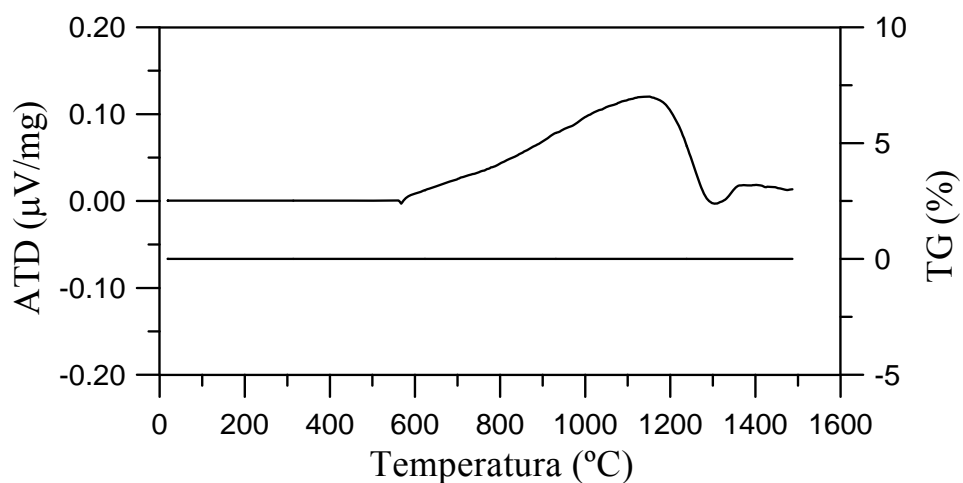


Figura 27. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) del feldespato FC-100.

IV.1.3. Arena sílicea

La Tabla VII muestra el análisis químico de la arena sílicea normalizada AENOR-Torroja (CEN UNE-EN 196-1:1996), suministrada por el IETcc. Se observa un alto porcentaje en SiO_2 , indicativo de la alta pureza de la arena. El bajo porcentaje de Al_2O_3 se debe a una pequeña proporción de material feldespático de tipo potásico, probablemente microclina, como se observa en su difractograma de rayos-X (Figura 28). En cuanto a los óxidos que pueden colorear las piezas, es decir Fe_2O_3 y TiO_2 , su porcentaje está por debajo de los niveles permitidos para su utilización en composiciones de gres porcelánico.

Tabla VII. Análisis químico de la arena sílicea.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	MnO	P_2O_5	P.P.C
98,00	1,08	0,31	0,57	0,08	<0,07	<0,10	<0,10	0,01	<0,10	0,28

La densidad real de la arena sílicea es $2,67 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ prácticamente similar a la densidad real de la fase α -cuarzo ($2,62\text{-}2,65 \text{ g/cm}^3$) lo que confirma su alta pureza. La mínima variación entre estos valores se debe a los diferentes óxidos y al feldespato en pequeña proporción, es decir a la impurezas que casi siempre lleva asociadas la arena.

En la Figura 29 se representa el análisis granulométrico de la arena sílicea. El tamaño de partícula de los granos de cuarzo está en el intervalo $50\text{-}140 \mu\text{m}$, ligeramente superior al de la arcilla AR-2097-G y feldespato FC-100. En este caso, el tamaño medio de partícula es de $100 \mu\text{m}$. Esta granulometría se advierte también en las observaciones de microscopía electrónica de barrido de la arena (Figura 30).

La Figura 31 representa el análisis térmico ATD/TG de la arena sílicea. El único efecto que se observa es la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo a $\sim 573^\circ\text{C}$ y el comienzo de la fusión del cuarzo a partir de $\sim 1300^\circ\text{C}$. No se observan variaciones de peso en el intervalo de temperatura estudiado.

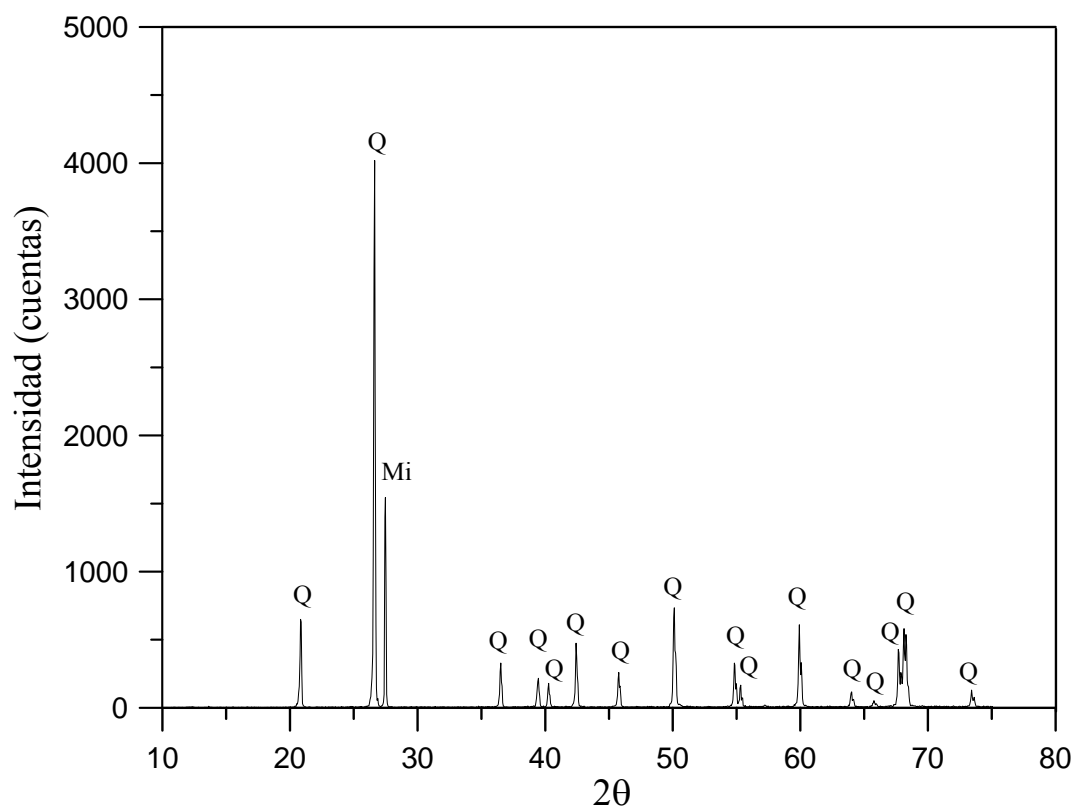


Figura 28. Difractograma de rayos-X de la arena sílicea (Q = cuarzo; Mi = microclina).

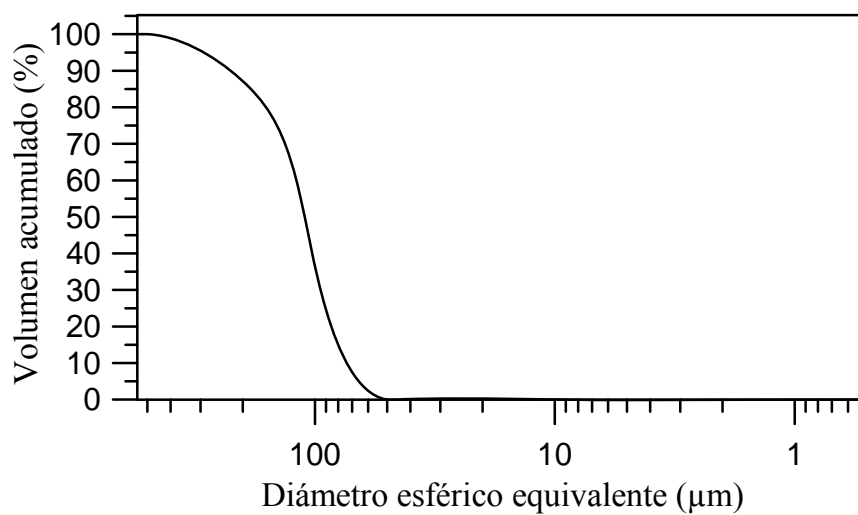


Figura 29. Análisis granulométrico de la arena sílicea.

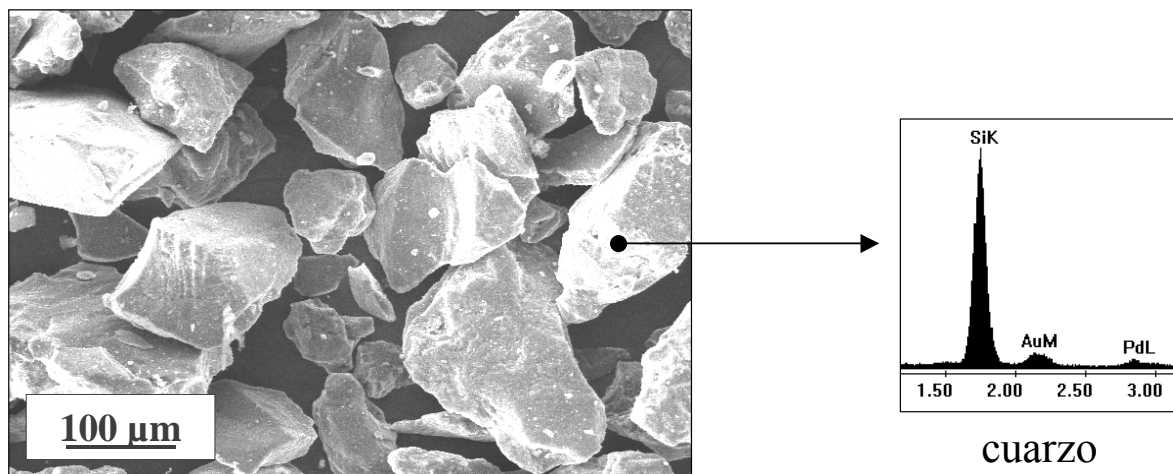


Figura 30. Micrografía obtenida por MEB de la arena sílicea.

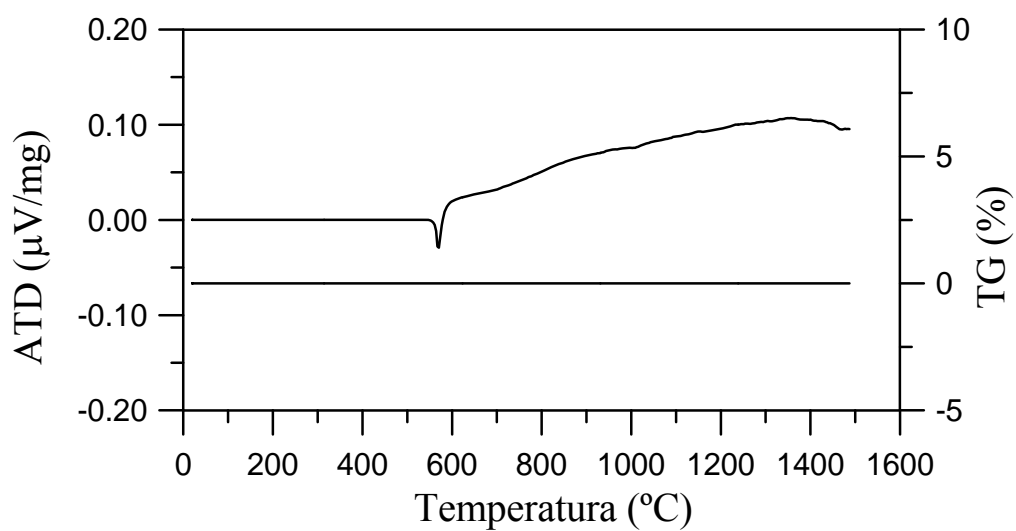


Figura 31. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) de la arena sílicea.

IV.2. Obtención y caracterización del gres porcelánico de referencia

IV.2.1. Preparación y cocción de piezas

Para la obtención de gres porcelánico de composición P, se han mezclado la arcilla AR-2097-G, el feldespato FC-100 y la arena sílicea siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.2. Después de la etapa de secado de la barbotina, desaglomeración y tamizado, se obtiene un polvo muy homogéneo, tal y como se observa en la Figura 32.



Figura 32. Polvo de gres porcelánico de composición P.

La Figura 33 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de dicho polvo, junto con análisis EDS realizados en diferentes granos de la muestra. Las partículas más pequeñas y numerosas se deben a las fases caolinita, microclina y moscovita, difíciles de diferenciar individualmente por microscopía electrónica de barrido, por estar mezcladas entre sí. Las partículas de mayor tamaño corresponden a las fases de feldespato sódico tipo albita, cuarzo y microclina.

Una vez conformadas, las muestras de gres se han sometido a un proceso de cocción en el intervalo 400°-1400°C en las condiciones descritas en el apartado III.2. Todas las piezas, excepto las cocidas a 1400°C, se comportan bien en el ciclo de cocción utilizado, dando lugar a piezas homogéneas y libres de defectos como poros, burbujas ó grietas. En la Figura 34 se muestra una de las piezas obtenida a 1260°C.

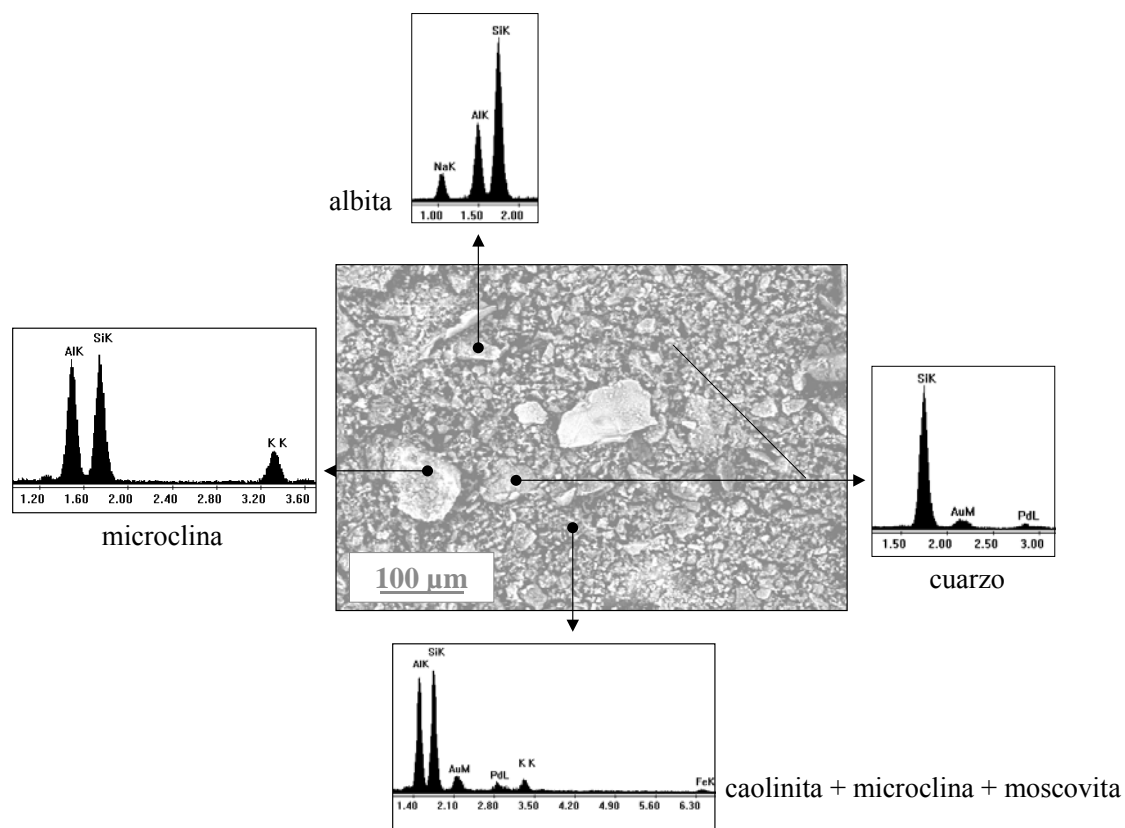


Figura 33. Micrografías obtenidas por MEB de la composición en crudo.



Figura 34. Pieza de gres porcelánico obtenida a 1260°C

IV.2.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

La Figura 35 muestra la curva de ATD/TG de la pasta de gres porcelánico. En comparación con las materias primas (arcilla AR-2097G, feldespato FC-100 y arena silícea) no se observan variaciones en las temperaturas características, tanto de deshidroxilación de la caolinita ($\sim 500-550^{\circ}\text{C}$) como de formación de la mullita ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$). La deshidroxilación de la caolinita lleva asociada una pérdida de peso de 4,68%, que se asemeja bastante al valor de 4,9% que le correspondería por su contenido en arcilla. El pico endotérmico de la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo no se observa en el diagrama completo porque está solapado con el pico endotérmico debido a la pérdida de dos moléculas de agua de la caolinita. Sin embargo, la ampliación de la región de la curva de ATD en el intervalo $560^{\circ}-600^{\circ}\text{C}$ sí permite diferenciar ambos efectos. Finalmente, a temperaturas elevadas tiene lugar una bajada endotérmica debido a la formación de una fase líquida procedente del componente feldespático. La sílice amorfa liberada durante la descomposición de la metacaolinita o las impurezas contenidas en las materias primas podrían también contribuir a la formación de esta fase líquida.

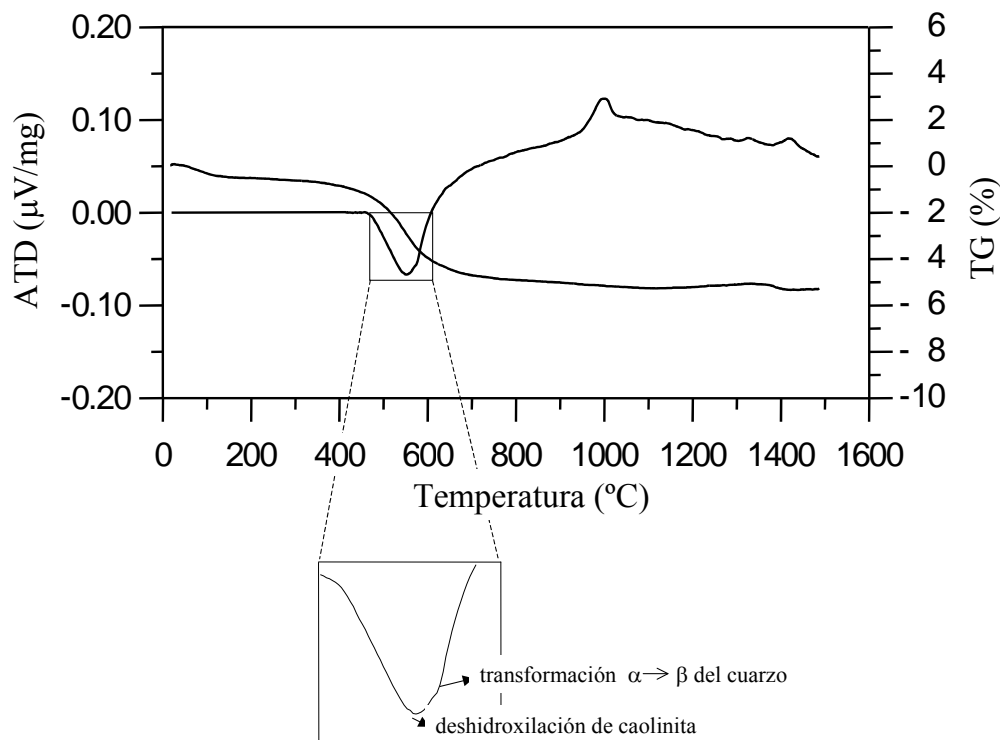


Figura 35. Curvas de ATD/TG de la pasta de gres porcelánico

IV.2.3. Curvas de gresificación

La Figura 36 presenta la evolución de la porosidad abierta, cerrada y total, en la pasta del gres porcelánico, en el intervalo de temperatura de cocción 1200°-1300°C. La evolución que siguen estas propiedades es la que cabe esperar en la sinterización de un producto cerámico por el mecanismo de fase vítrea viscosa. En efecto, se observa que a medida que aumenta la temperatura la porosidad abierta disminuye, debido a la formación de una fase líquida procedente, principalmente, del feldespato FC-100. Esta fase líquida tiende, bajo las fuerzas de tensión superficial creadas por los finos poros de la pieza, a acercar las partículas, disminuyendo la porosidad abierta (157), de forma que a 1280°C la porosidad abierta es muy baja. En cuanto a la porosidad cerrada, ésta aumenta con la temperatura en el intervalo de cocción estudiado, siendo este aumento considerable a partir de 1280°C. La combinación de la evolución de ambos tipos de porosidad da lugar a que la porosidad total de la pieza disminuya durante la cocción hasta alcanzar un mínimo a 1280°C y a partir de dicha temperatura la contracción total comienza a aumentar.

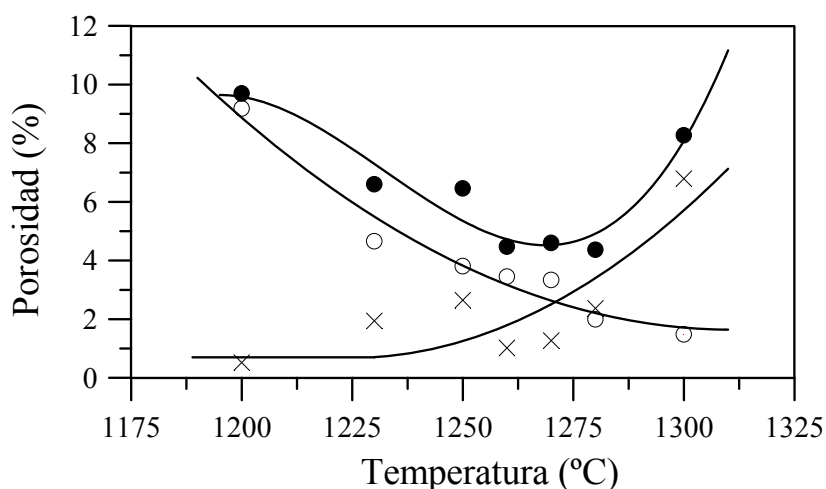


Figura 36. Evolución de la porosidad total (●), porosidad abierta (o) y porosidad cerrada (X) en el gres porcelánico, en el intervalo de temperatura de cocción 1200°-1300°C.

La presencia de porosidad abierta en las piezas cocidas puede estar favorecida por diferentes causas, tales como:

- por existir ya en las materias primas de partida, alguna de las cuales puede tener poros dentro de los granos.

- por quedar aire atrapado en la barbotina cerámica.
- por la creación de huecos cuando desaparece el agua de la pasta cerámica.
- por los gases procedentes de la descomposición de las arcillas o de compuestos que las acompañan, tales como óxidos de hierro, carbonatos, e incluso por la expulsión de gases disueltos en el cuarzo (189).

La Figura 37 muestra algunas micrografías, obtenidas por microscopía electrónica de barrido, de la superficie pulida de piezas de gres porcelánico, cocidas en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C. A 1200°C la porosidad es mayoritariamente abierta, formada por poros finos, de forma irregular e interconectados entre sí. A medida que se incrementa la temperatura, la porosidad abierta disminuye a la vez que la cerrada aumenta, siendo ésta predominante a 1300°C. La porosidad cerrada está formada por poros redondeados y aislados, cuyo tamaño aumenta con la temperatura, pasando de un diámetro de $\sim 5\mu\text{m}$ a 1200°C a tener un tamaño medio de $100\mu\text{m}$ a 1300°C. Este aumento es originado por el hinchamiento de los poros, debido a la expansión del aire ocluido en ellos y al O_2 liberado en la reacción de transformación de hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4). En la Figura 37 se observa también la existencia de una matriz densa a temperaturas de cocción superiores a 1260°C, indicando que por debajo de esta temperatura, la sinterización no es adecuada y no es posible obtener un material cerámico denso.

La porosidad de la pieza va a influir considerablemente en la evolución de otras propiedades como son la contracción lineal y la absorción de agua. La Figura 38 presenta la variación de estas propiedades en el intervalo 1200°-1300°C. El aumento de la temperatura produce un doble efecto en la fase líquida que se forma en la cocción de la pasta original en este intervalo térmico. Por una parte su contenido aumenta a la vez que su viscosidad disminuye, lo que acelera el proceso de sinterización al disminuir la porosidad abierta. En la curva se observa cómo la contracción lineal aumenta hasta alcanzar un máximo a 1280°C, a partir del cual la contracción comienza a disminuir debido a un aumento de la porosidad cerrada. En cuanto a la absorción de agua, al ser la porosidad abierta la responsable de la misma, disminuye en todo el intervalo de temperatura estudiado.

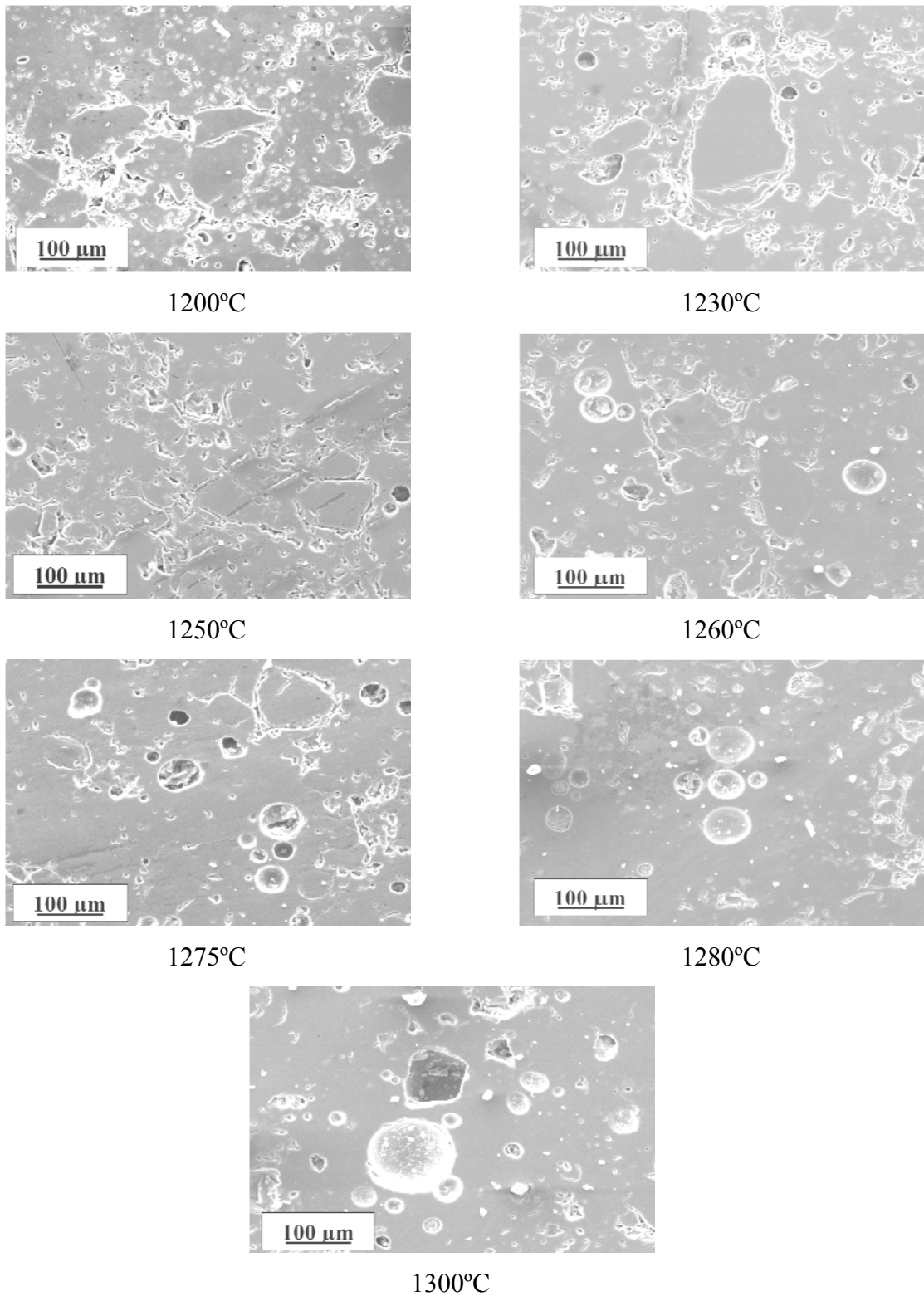


Figura 37. Micrografías obtenidas por MEB en superficies pulidas de gres porcelánico cocido en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C (observaciones realizadas a 250 aumentos).

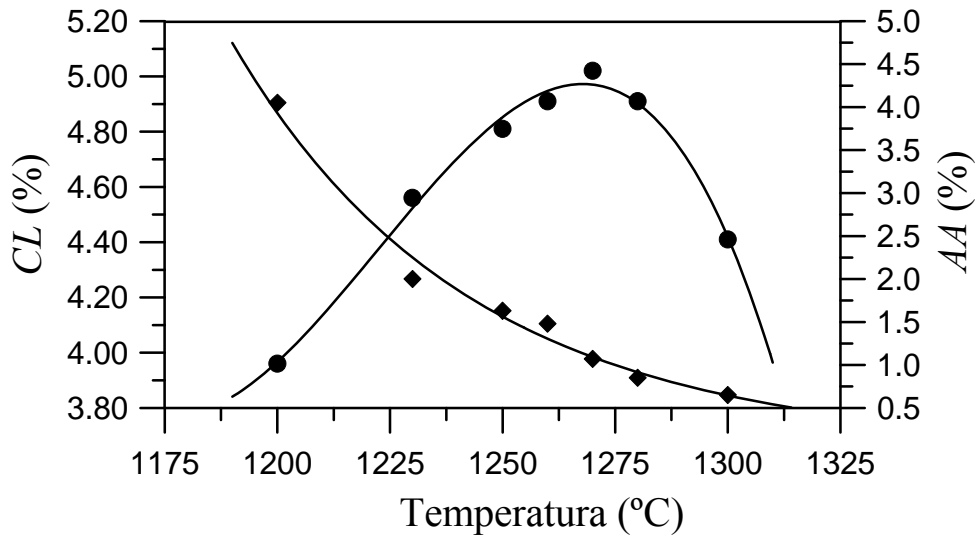


Figura 38. Variación de la contracción lineal y la absorción de agua con la temperatura en las piezas de gres porcelánico. (● CL; ♦ AA).

Es de destacar que el proceso de densificación del gres porcelánico no transcurre exactamente de la forma prevista para un mecanismo de sinterización en fase líquida. Kingery (190) reconoce la existencia de dos etapas en el transcurso de la sinterización, la primera de ellas se manifiesta por una reducción de la porosidad abierta, paralelamente a un aumento de la contracción. La sinterización no es todavía completa cuando se anula la porosidad abierta. En este momento, en la segunda etapa, el sistema puede representarse como un conjunto de poros esféricos (debido a los efectos de la tensión superficial), de pequeño tamaño, ocluidos en la pieza. En el interior de cada poro las fuerzas de tensión superficial ejercen una presión negativa igual a $2\gamma/r$, siendo γ la tensión superficial y r el radio del poro que tiende a densificar la pieza aumentando la contracción. Sin embargo, en la Figura 36 se observa cómo la porosidad abierta no ha desaparecido totalmente cuando la porosidad cerrada comienza a aumentar. Este efecto es debido a que en este tipo de pastas la viscosidad del sistema no experimenta una disminución normal con la temperatura ya que, debido a la cristalización de la fase mullita y la disolución del cuarzo en la fase líquida, la viscosidad aumenta, lo que contribuye a retrasar la eliminación de la porosidad abierta.

Para examinar el grado de densificación es más adecuado estudiar la evolución de la densidad aparente con la temperatura de cocción que la densidad real, ya que el contenido de las fases cristalinas afecta a la densidad real. La Figura 39 muestra la evolución de la densidad aparente con la temperatura de cocción. Se observa una equivalencia con la curva de contracción lineal debido a que son dos fenómenos relacionados. Un aumento de la contracción de la pieza implica una disminución del volumen aparente y, por tanto, un aumento de la densidad aparente.

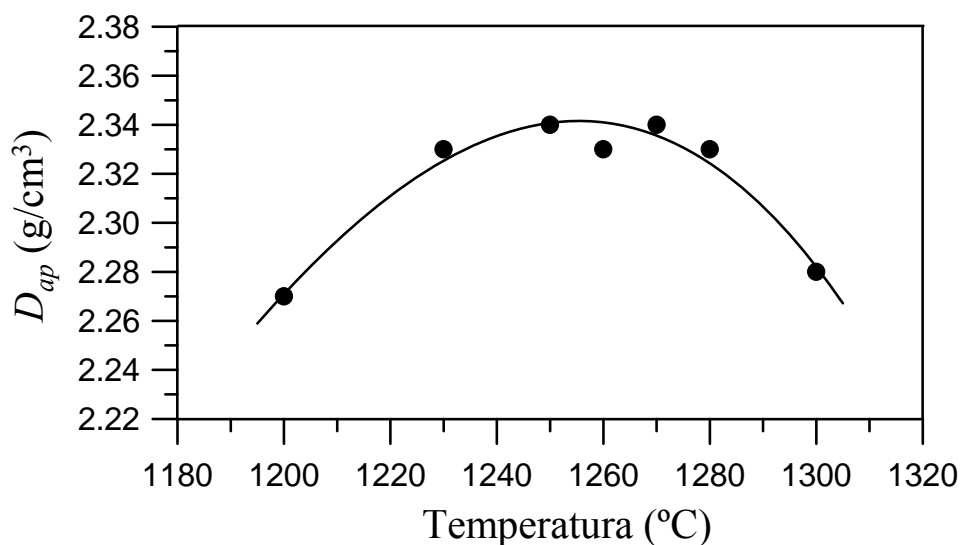


Figura 39. Evolución de la densidad aparente (D_{ap}) de la pasta de gres porcelánico en el intervalo de temperatura de cocción 1200°-1300°C.

En la Tabla VIII se recogen los valores de las propiedades anteriormente citadas. El intervalo de vitrificación óptimo se obtiene cuando la porosidad abierta alcanza un valor mínimo, que tiende aproximadamente a cero y simultáneamente la contracción lineal se hace máxima. Se puede establecer, por tanto, que de acuerdo a las curvas de gresificación, la temperatura de cocción óptima del gres porcelánico de composición P está en el intervalo 1260°-1280°C, a partir del cual se produce un hinchamiento y una ligera deformación de la pieza producido principalmente por el aumento considerable de la porosidad cerrada.

Tabla VIII. Características de las piezas de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C.

	<i>CL (%)</i>	<i>AA (%)</i>	<i>D_{ap} (g/cm³)</i>	<i>ε_a (%)</i>	<i>ε_c (%)</i>
1200°C	3,96±0,23	4,05±0,46	2,27±0,01	9,18±0,99	0,52±0,01
1230°C	4,56±0,26	2,00±0,39	2,33±0,01	4,66±0,89	1,94±0,01
1250°C	4,81±0,09	1,63±0,21	2,34±0,01	3,81±0,48	2,65±0,01
1260°C	4,91±0,22	1,48±0,27	2,33±0,01	3,45±0,64	1,02±0,01
1270°C	5,02±0,07	1,07±0,26	2,34±0,01	3,33±0,61	1,27±0,01
1280°C	4,91±0,20	0,85±0,19	2,34±0,01	2,00±0,46	2,37±0,01
1300°C	4,41±0,50	0,65±0,05	2,28±0,04	1,48±0,12	6,79±0,01

IV.2.4. Estudio de la cinética de cristalización

Para estudiar de manera detallada la cristalización de la mullita, en La Figura 40 se presentan las curvas ATD de muestras de gres porcelánico a diferentes velocidades de calentamiento en el intervalo de temperatura 900-1050°C. La temperatura del máximo del pico exotérmico, T_P , se desplaza a mayores temperaturas al ir aumentando la velocidad de calentamiento de 10 a 50°Cmin⁻¹. La figura 41 muestra la variación de la fracción cristalizada, x , de la fase mullita con la temperatura bajo diferentes velocidades de calentamiento. La fracción cristalizada es determinada de los resultados ATD por la relación:

$$x = \frac{A_T}{A} \quad [46]$$

donde A_T es el área del pico exotérmico en la curva ATD a la temperatura T y A es el área total bajo el pico.

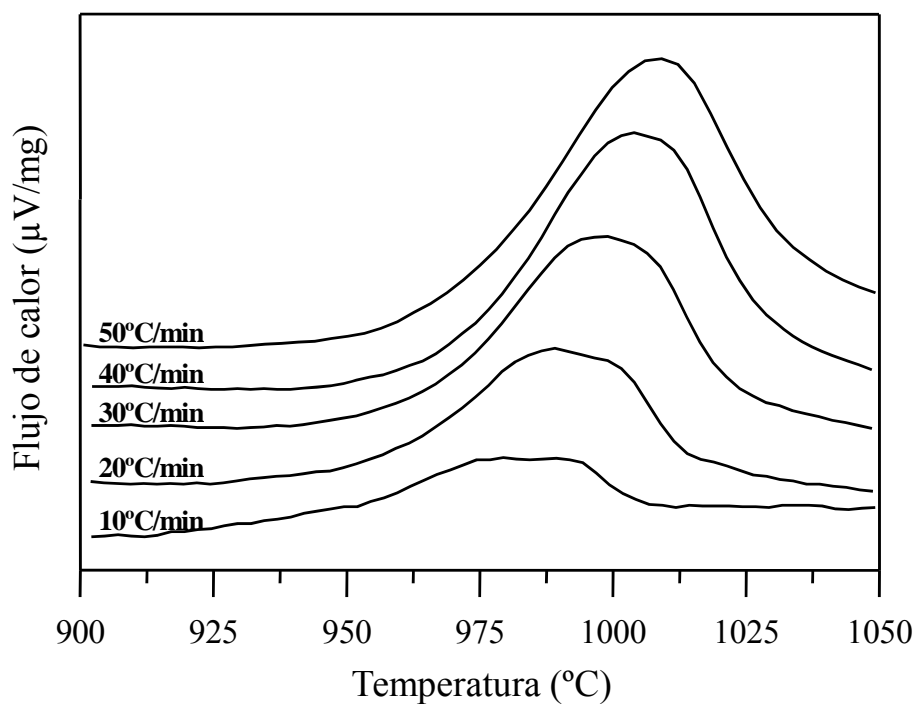


Figura 40. Curvas ATD de muestras de gres porcelánico a diferentes velocidades de calentamiento

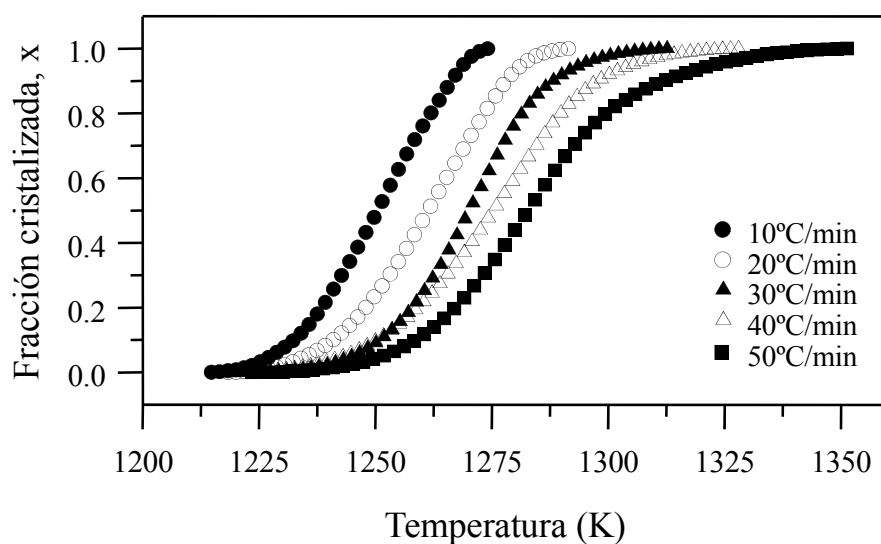


Figura 41. Variación de la fracción de mullita cristalizada, x , con la temperatura para muestras de gres porcelánico bajo diferentes velocidades de calentamiento

Como es de esperar, la fracción de cristalización, x , a una temperatura T difiere a diferentes velocidades de calentamiento, por tanto las curvas de dx/dt frente al tiempo son también diferentes como se muestra en la Figura 42. Como se observa, la velocidad de cristalización aumenta considerablemente con la velocidad de calentamiento.

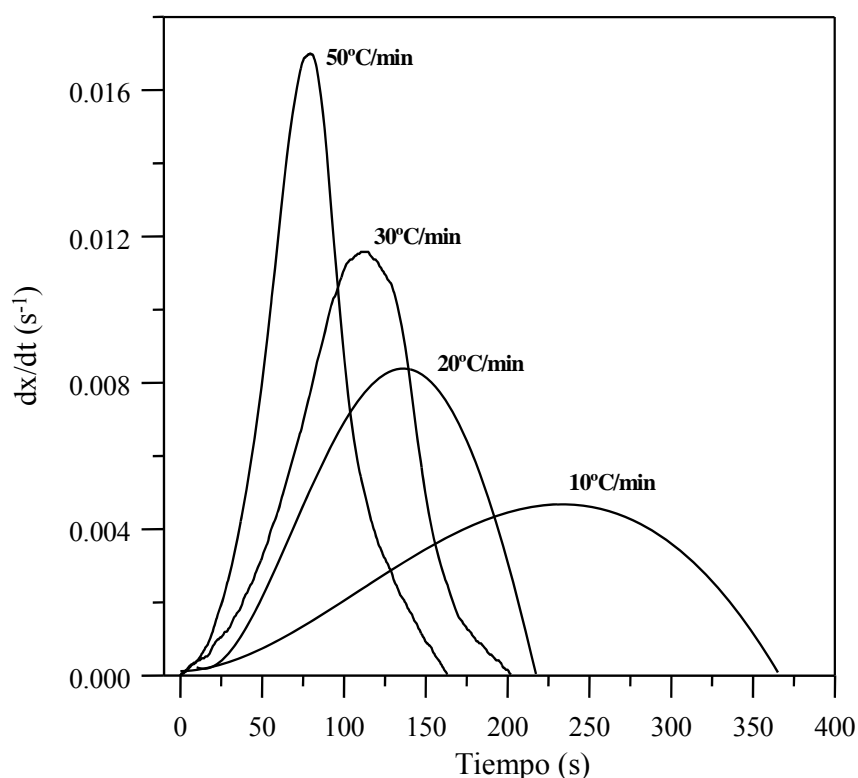


Figura 42. Variación del crecimiento de mullita de muestras de gres porcelánico a diferentes velocidades de calentamiento.

La Figura 43 muestra la gráfica $\ln(dx/dt)$ frente a $1/T$ para diferentes valores de fracción cristalizada, x , obtenida a partir de los experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento, como propusieron Liger y col, (163). En la Tabla IX se recogen los valores de la energía de activación, E , para diferentes fracciones cristalizadas, calculados a partir de las pendientes de las rectas. Se puede observar un comportamiento lineal de estas gráficas, independiente de la velocidad de calentamiento, en el intervalo $x=0,11-0,32$ (coeficiente de correlación $r > 0,99$). La energía de activación media de la cristalización de la mullita en el gres porcelánico es $599 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$.

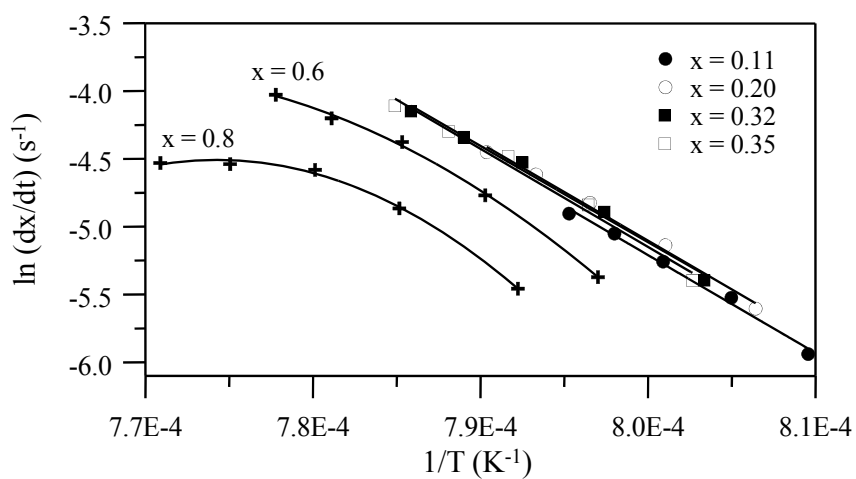


Figura 43. Gráfica de $\ln(dx/dt)$ frente $1/T$ a el mismo valor de fracción cristalizada, x , de los experimentos a diferentes velocidades de calentamiento.

Tabla IX. Valores de la energía de activación (E) de formación de la mullita en función del porcentaje o fracción de volumen cristalizado

x	r	E (kJ mol ⁻¹)
0,10	0,987	616
0,11	0,992	601
0,12	0,993	609
0,15	0,994	600
0,20	0,993	597
0,30	0,992	596
0,32	0,991	591
0,35	0,988	601
0,40	0,986	599

Una vez que la energía de activación es conocida, los valores del $\ln[k_0f(x)]$ pueden ser calculados. La Figura 44 muestra la representación de $\ln[k_0f(x)]$ frente a la fracción de cristalización, x , para una muestra de gres porcelánico de composición P calentada a una velocidad de calentamiento de 40°Cmin^{-1} . Se han obtenido curvas similares para las diferentes velocidades de calentamiento. El parámetro de Avrami, n , se determina por la selección de muchos pares de x_1 y x_2 , que satisfagan la condición $\ln[k_0f(x_1)] = \ln[k_0f(x_2)]$. La Tabla X muestra los valores aproximados de n determinados para cada velocidad de calentamiento, resultando en un parámetro de Avrami medio de 1,39. Este valor está relativamente próximo a 1,5; lo cual sugiere que de acuerdo a la Tabla X, el proceso de cristalización de la mullita en el gres porcelánico debería de ser controlado por un crecimiento mediante difusión. A partir de la ecuación [10], se determina un valor medio de $k_0 = 8.21 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$.

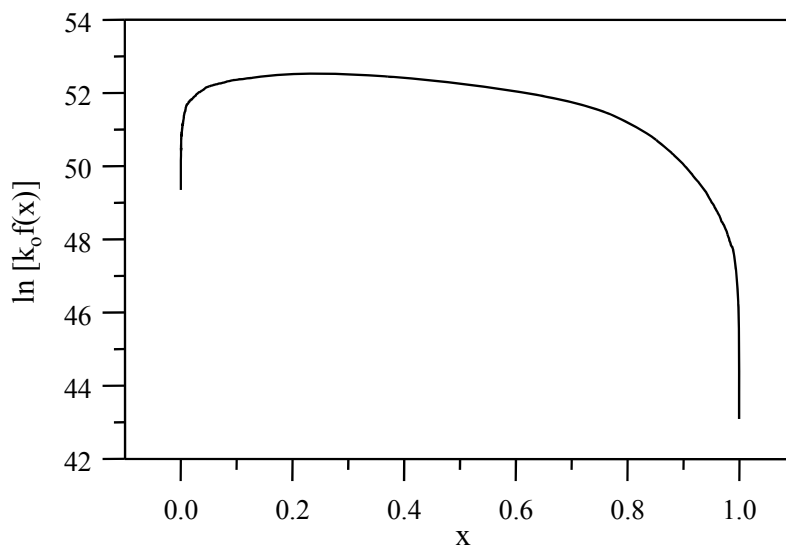


Figura 44. Gráfica de $\ln[k_0f(x)]$ frente a la fracción de la cristalización, x , para una pasta de gres porcelánico calentada a una velocidad de calentamiento de 40°Cmin^{-1}

La morfología de crecimiento del cristal puede ser estimada tomando la relación de tiempos para alcanzar dos grados predefinidos de cristalización. Un índice representativo es la relación de tiempos para la transformación del 75 y 25%, de forma que $2,20 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 4,82$ es indicativo de crecimiento de cristales en una dimensión (agujas); $1,69 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 2,20$ corresponde a un crecimiento en dos dimensiones (láminas) y finalmente, $1,48 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 1,69$ apunta un crecimiento en tres dimensiones (poliedros).

Los valores aproximados de $t_{0,75}/t_{0,25}$ determinados para cada velocidad de calentamiento son recogidos en la Tabla X. El valor medio es 1,62; lo que sugiere un crecimiento tridimensional de cristales de mullita en el gres porcelánico. Sin embargo, se observa que este crecimiento dependen de la velocidad de calentamiento, variando de un crecimiento didimensional para bajas velocidades de calentamiento ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) a un crecimiento en tridimensional cuando aumenta la velocidad de calentamiento.

Tabla X. Valores de el parámetro de Avrami, n , y valores de $t_{0,75}/t_{0,25}$ para diferentes velocidades de calentamiento.

Velocidad de calentamiento	n	$t_{0,75}/t_{0,25}$
10°C/min	1,39	1,85
20°C/min	1,43	1,66
30°C/min	1,44	1,55
40°C/min	1,36	1,53
50°C/min	1,34	1,50

La Figura 45 muestra la representación de $\ln(\phi/T_P^2)$ y $\ln(\phi^n/T_P^2)$ frente a $1/T_P$ de acuerdo a las ecuaciones de Kissinger y Matusita, respectivamente. La energía de activación calculada de mediante la pendiente de la gráfica de Kissinger es 622 kJmol^{-1} , la cual está de acuerdo con el valor de 599 kJmol^{-1} estimado por el método Ligero. De acuerdo a la ecuación de Matusita, a la formación de la mullita en pastas de gres porcelánico le corresponde un valor del parámetro m de 1,4. Ambos parámetros n y m tienen valores próximos a 1,5; que es un indicativo de que la formación de mullita tiene lugar a través del crecimiento tridimensional de cristales con morfología poliédrica, lo que está de acuerdo con el resultado obtenido por el tratamiento isotérmico. Estos resultados también indican que la nucleación en volumen es el mecanismo dominante en la cristalización de mullita y

el crecimiento del cristal es controlado por difusión a partir de un número constante de núcleos, como es habitual en materiales cerámicos de mullita (24).

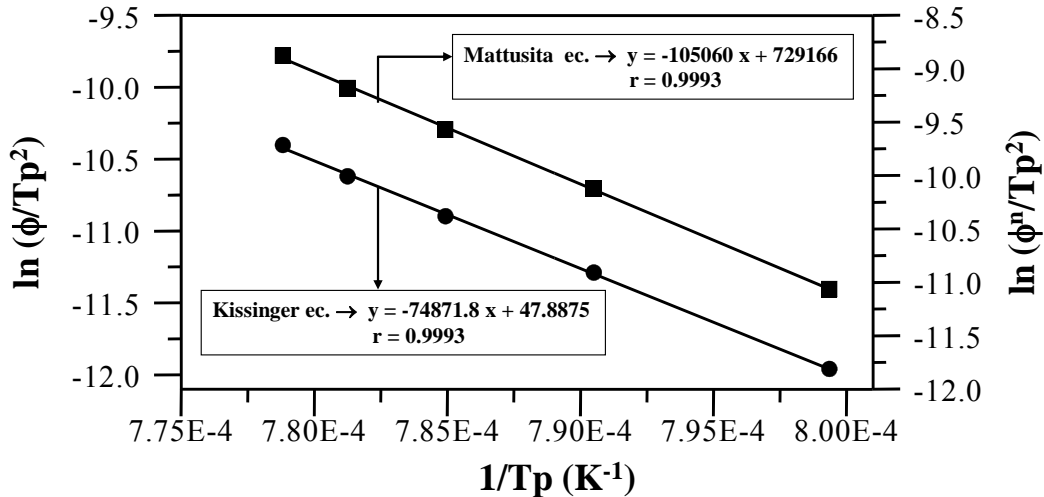


Figura 45. Gráficas de $\ln(\phi/T_p^2)$ y $\ln(\phi^n/T_p^2)$ frente $1/T_p$ de acuerdo a las ecuaciones de Kissinger y Matusita, respectivamente.

IV.2.5. Evolución mineralógica: difracción de rayos-X

Las Figuras 46, 47 y 48 muestran los difractogramas de rayos-X de piezas de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 400°-1400°C. A 400°C se observan todas las fases cristalinas que componen las materias primas utilizadas para la formulación de la pasta cerámica. La intensidad de los picos debidos a la caolinita disminuye tras la cocción a 500°C debido a su transformación en metacaolinita por pérdida de los grupos -OH de su estructura, siendo esta transformación completa a 800°C. Las fases albita y microclina, procedentes del feldespato FC-100, permanecen en las muestras cocidas hasta 1100°C y desaparecen completamente a 1200°C debido a su disolución y formación de una fase líquida o vítrea, lo que está de acuerdo con los resultados de estudios previos de fusión en el sistema albita-cuarzo (187) y calentamiento de nefelina-sienita (191). El cuarzo está presente en todas las temperaturas de cocción, sin embargo la intensidad de los picos disminuye por encima de 1100°C, indicando su disolución parcial en la fase vítrea formada.

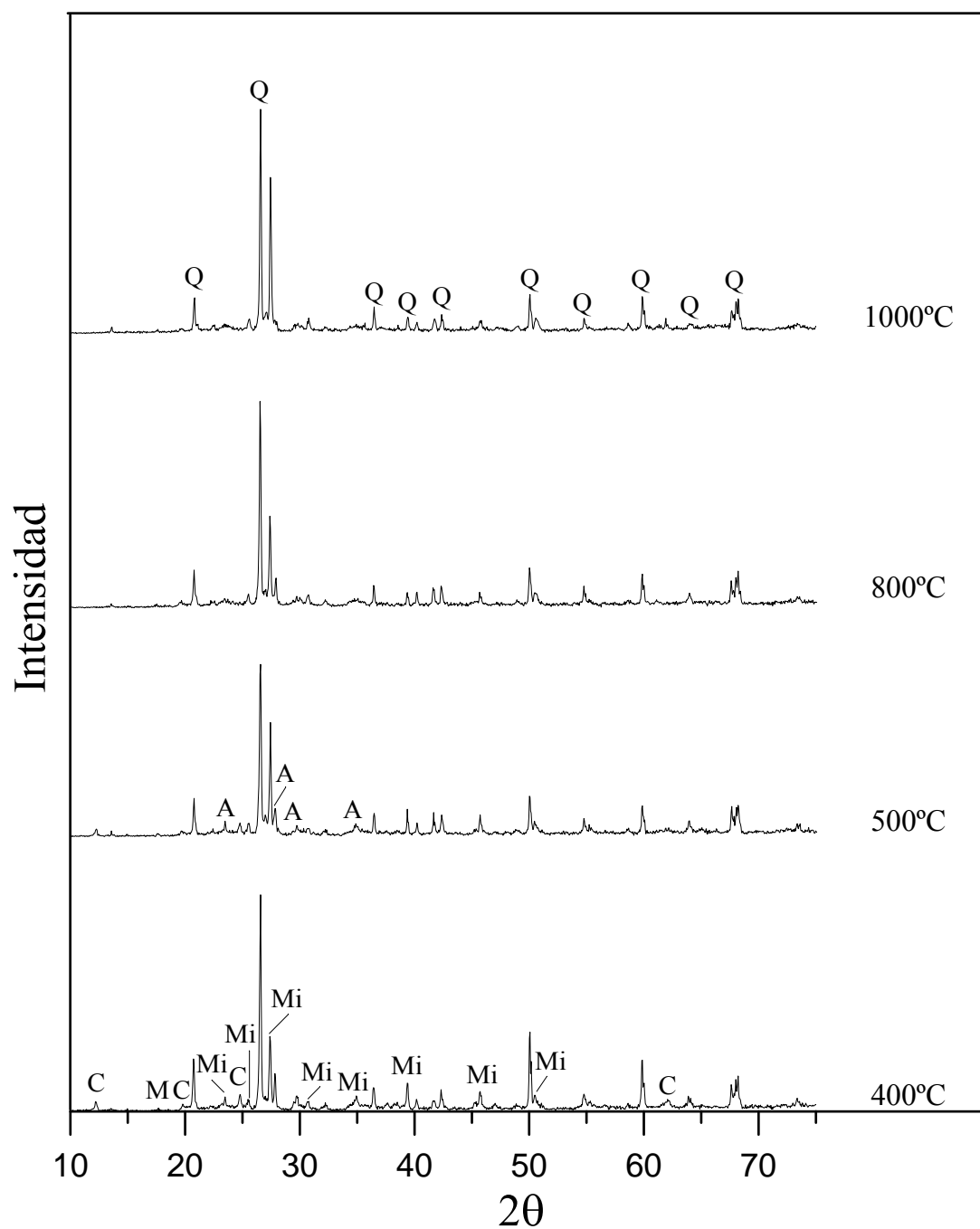


Figura 46. Difractogramas de rayos-X de piezas de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 400°-1000°C (Q = cuarzo, Mi = microclina, C = caolinita, A = albita, M = moscovita).

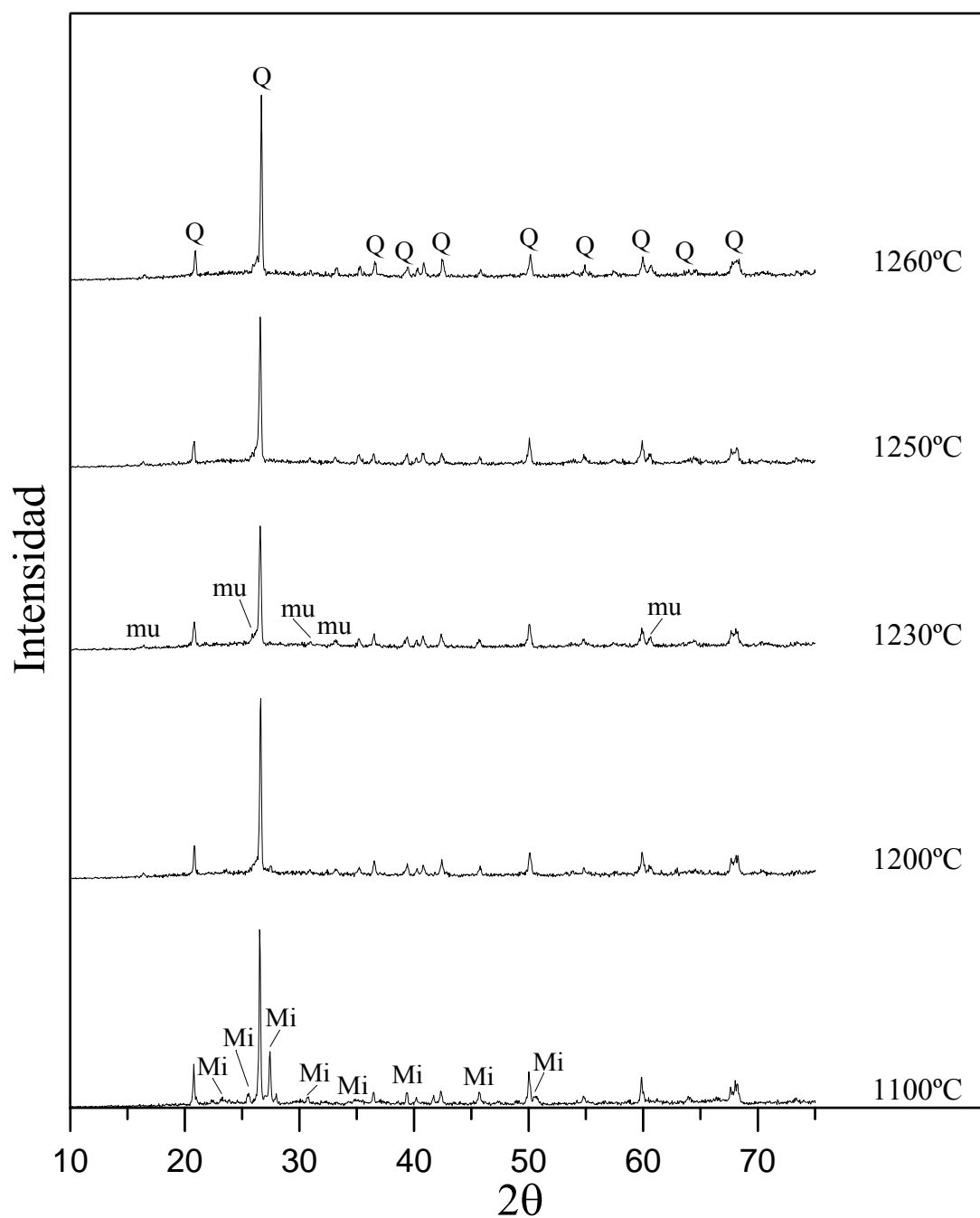


Figura 47. Difractogramas de rayos-X de piezas de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 1100°-1260°C (Q = cuarzo, Mi = microclina, A = albita, mu = mullita).

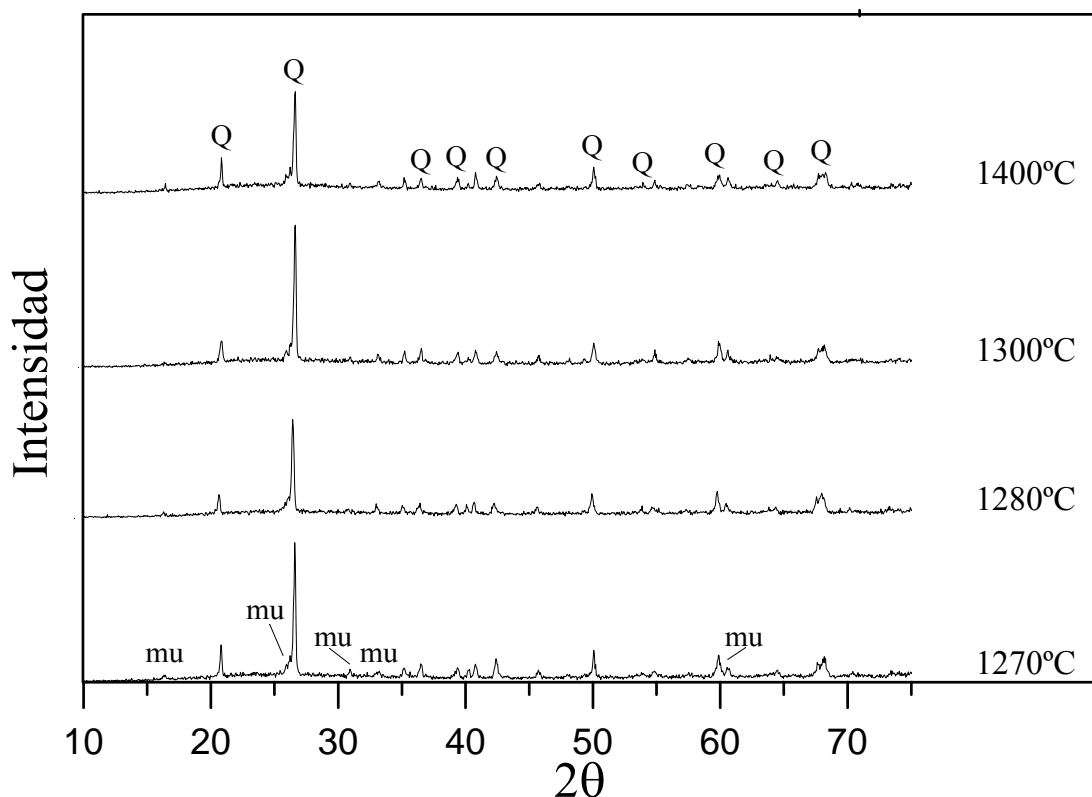


Figura 48. Difractogramas de rayos-X de piezas de gres porcelánico en el intervalo de temperatura 1270°-1400°C (Q = cuarzo, mu = mullita).

En investigaciones anteriores sobre la evolución mineralógica de cerámicas basadas en arcilla, Tarvornpanich y col. (191) han detectado α -cristobalita después de mantener muestras de cuarzo durante 3 horas a 1300°C, y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. Sin embargo, en la Figura 48 no se detecta α -cristobalita en los difractogramas de la muestra de gres porcelánico cocido a temperatura superior a 1300°C, probablemente debido al ciclo de cocción rápida utilizado para la obtención de gres porcelánico.

Por último, aunque la curva de ATD de la pasta de gres porcelánico (Fig. 35) muestra el pico exotérmico de formación de mullita alrededor de 1000°C, su formación no se detecta por difracción de rayos-X hasta 1100°C. No obstante, Tarvornpanich y col. detectaron formación de mullita a 1000°C en mezclas binarias de arcilla caolinítica y nefelina-sienita.

Esta discrepancia puede ser explicada de nuevo, por la mayor velocidad de calentamiento utilizada en el proceso de cocción rápida.

Para poder seguir de una forma más clara la evolución de las diferentes fases cristalinas con la temperatura de cocción, en la Figura 49 se ha representado la variación con la temperatura, en el intervalo 400°-1400°C, de la intensidad de la línea de difracción más intensa de cada una de las fases, no solapado con ningún otro pico, así como la intensidad de la línea base, que es indicativa de la formación de fase vítrea. Las líneas seleccionadas han sido la línea de mayor intensidad del cuarzo que aparece a 3,359Å (101), la línea de la mullita a 1,526Å (210) y la de la albita a 3,199Å (220). En el caso de la microclina, esta representación no ha sido posible debido a que esta fase posee orientación preferente en diferentes planos de difracción, por lo que la intensidad de sus líneas de difracción no es proporcional a su abundancia en la muestra.

Se observa cómo la albita disminuye a partir de 400°C, dando lugar a una fase vítrea que aumenta considerablemente a partir de ~1000°C, coincidiendo con la temperatura a la cual se percibe una clara disminución de la intensidad del cuarzo debido a su disolución parcial en la fase vítrea. En cuanto a la mullita, comienza a detectarse a 1100°C y aumenta hasta 1400°C.

IV.2.5.1. Análisis de fases por el método Rietveld

Para conocer exactamente el porcentaje de cada una de las fases durante el proceso de cocción del gres porcelánico, se ha realizado un análisis cuantitativo de fases por el método Rietveld (192), en los materiales obtenidos a las temperaturas de 800°, 1000°, 1100°, 1200°, 1230°, 1260°, 1270°, 1300° y 1400°C. Las Figuras 50-57 representan el refinamiento Rietveld para cada una de las temperaturas anteriores. Como ejemplo, en la Figura 53 correspondiente a la muestra de gres porcelánico cocida a 1200°C, se indican las fases cristalinas a las que corresponden cada uno de los picos de difracción.

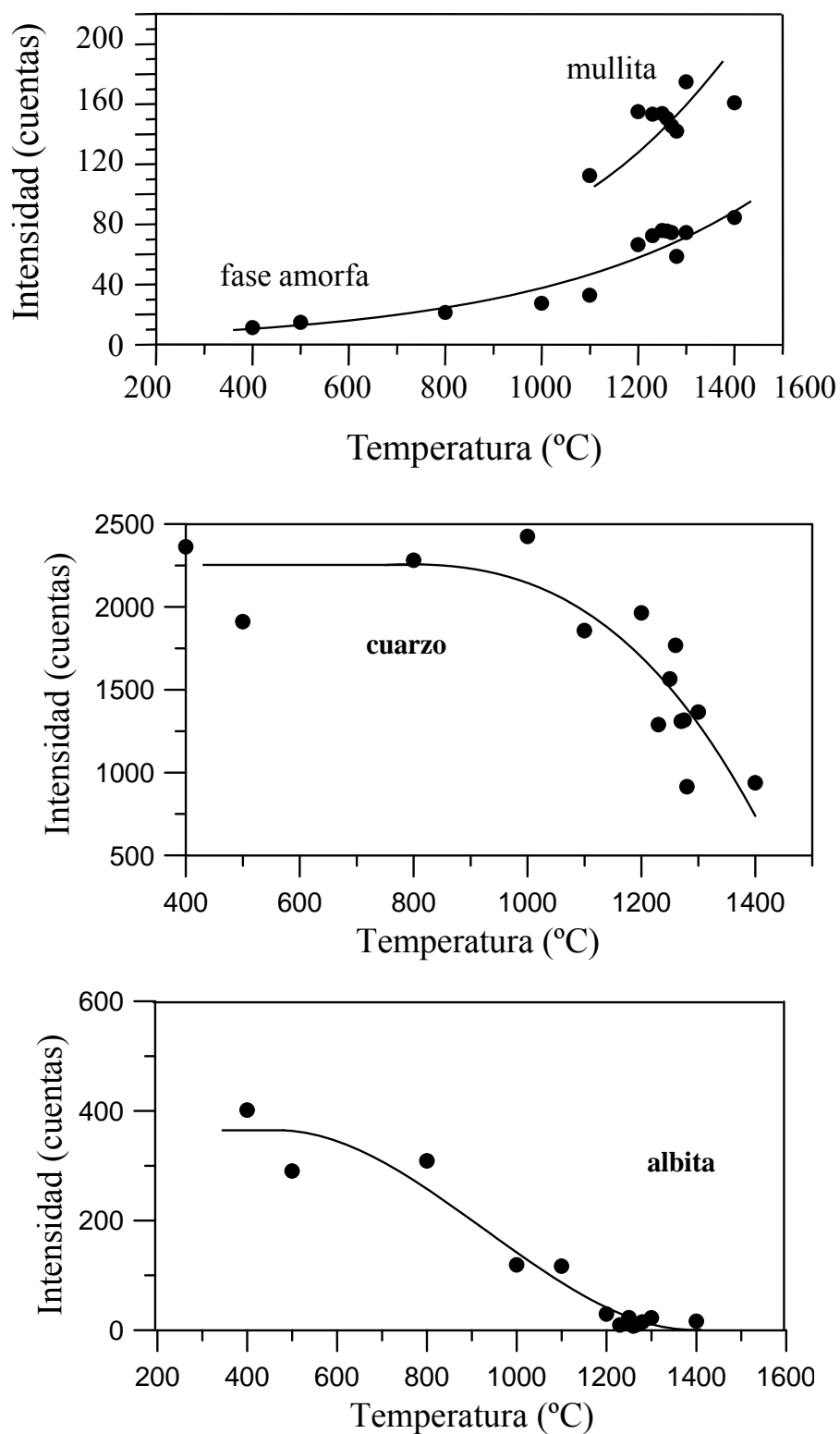


Figura 49. Variación de los picos de difracción seleccionados para el cuarzo, mullita, albita y fase vítrea en el intervalo de temperatura de cocción 400°-1400°C.

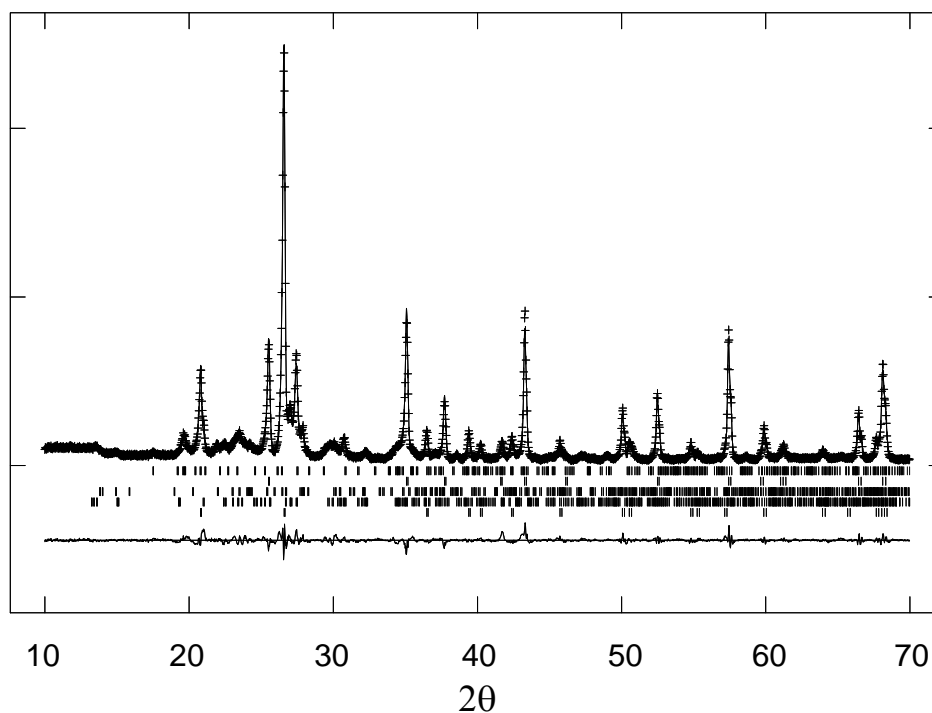


Figura 50. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 800°C.

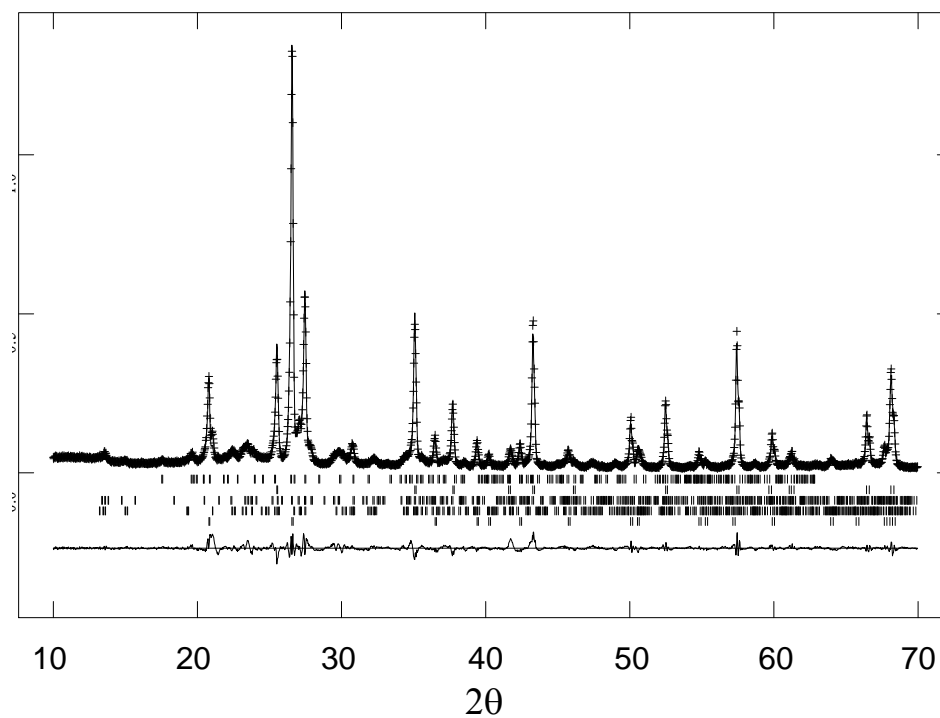


Figura 51. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1000°C.

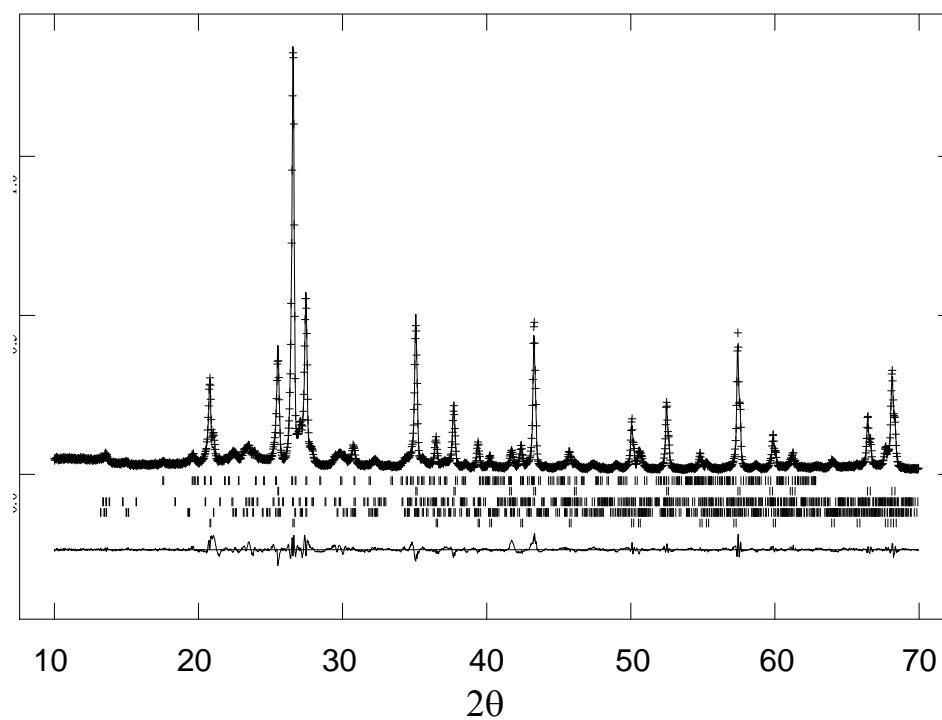


Figura 51. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1000°C.

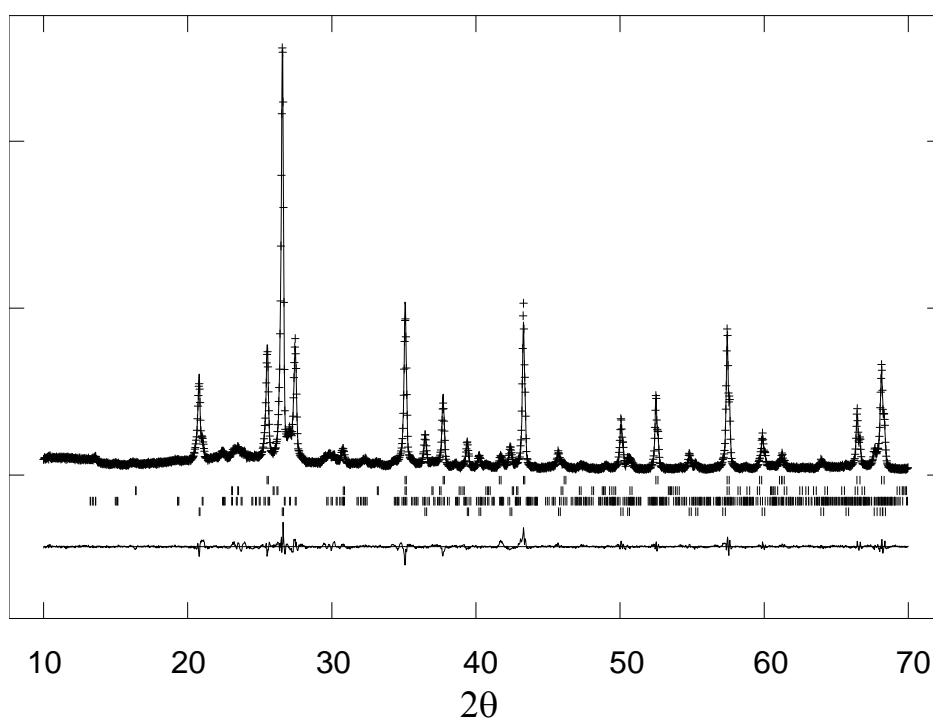


Figura 52. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1100°C.

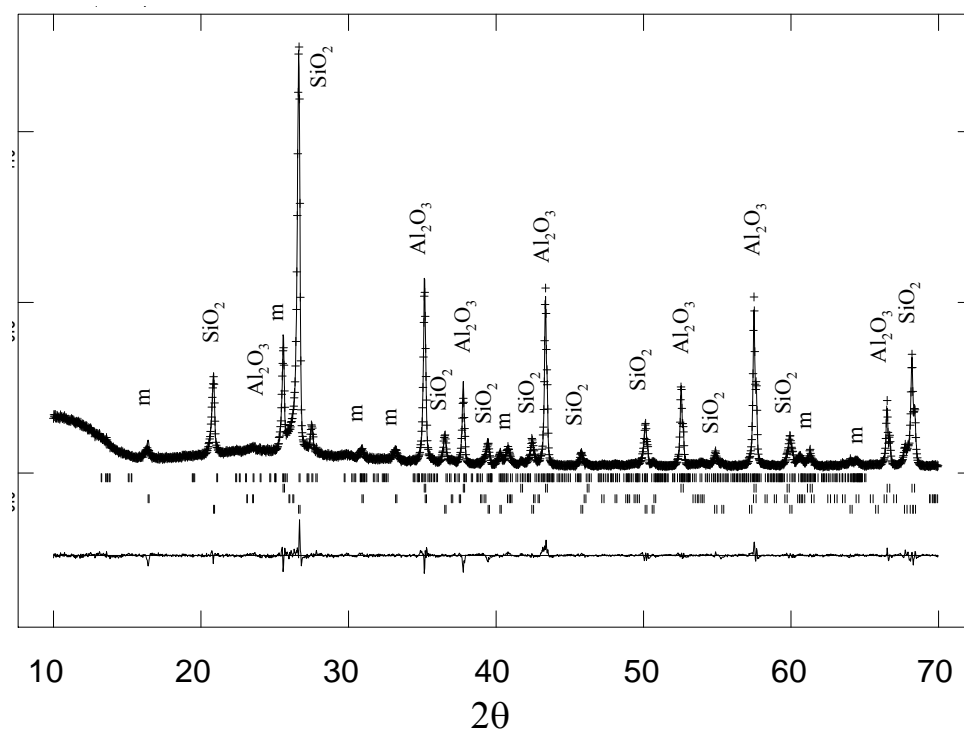


Figura 53. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1200°C. (m = mullita).

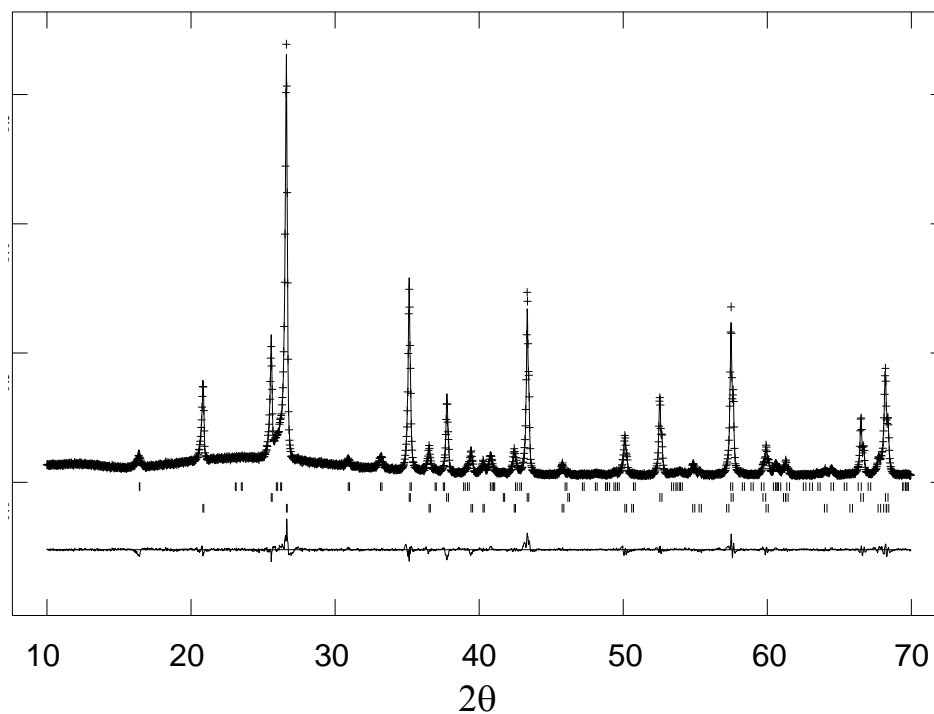


Figura 54. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1230°C.

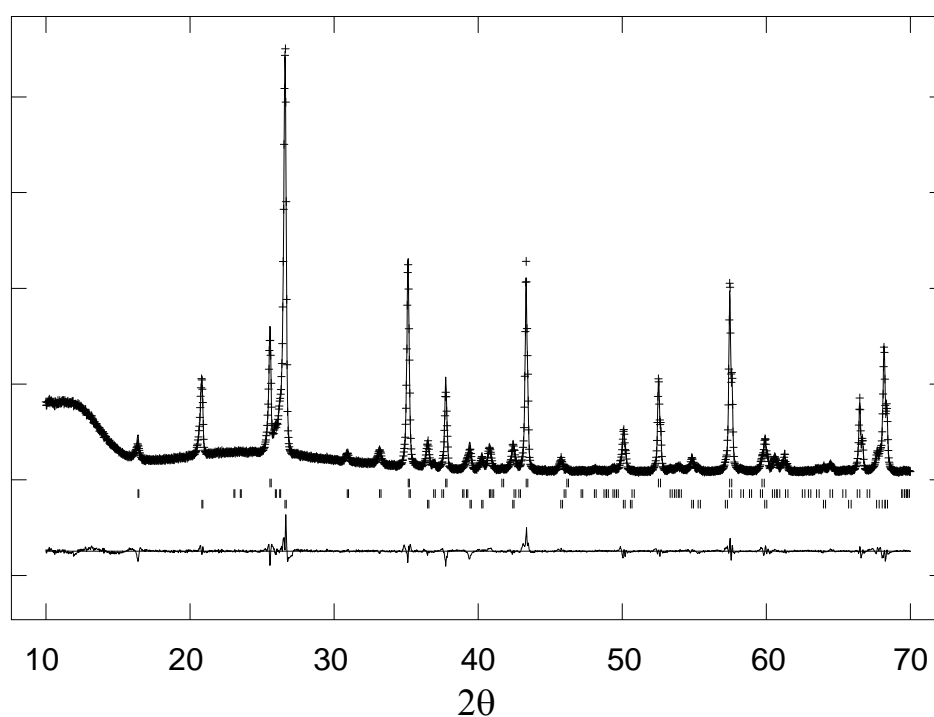


Figura 55. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de cocción de 1260°C.

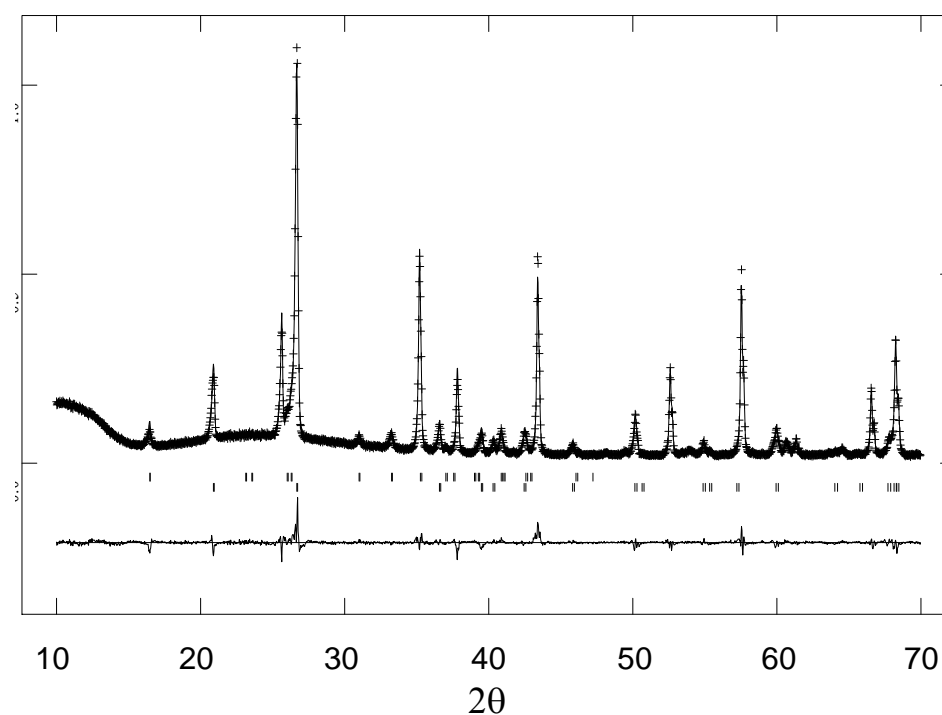


Figura 56. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1300°C.

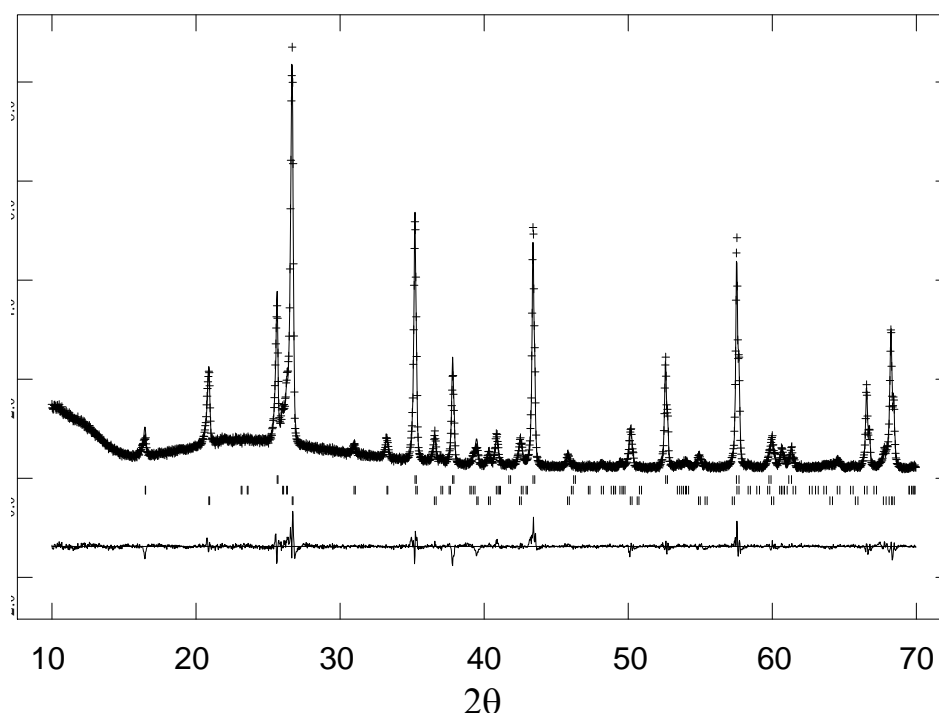


Figura 57. Refinamiento del análisis de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1400°C.

En la Tabla XI se recogen los resultados del análisis cuantitativo de fases, realizado en el gres porcelánico cocido en el intervalo de temperatura 800°-1400°C y, para una mejor observación de su evolución, estos valores se representan en la Figuras 58 y 59. El contenido amorfo incluye la fase vítrea junto con fases no difractantes tales como defectos intrínsecos o regiones de bordes de grano. Las fases albita y moscovita tienen un comportamiento similar, comenzando a formar una fase líquida a partir de 800°C y estando totalmente disueltas a 1100°C. La fase microclina comienza también su disolución a 800°C y está totalmente disuelta en el fundido a temperaturas superiores a 1200°C. En consecuencia, el porcentaje de la fase amorfa crece de forma continua desde 800° hasta 1230°C y a esta temperatura experimenta una estabilización hasta 1300°C para volver a aumentar coincidiendo con la disolución parcial del cuarzo en la fase vítrea. En cuanto a la mullita, empieza a formarse en el intervalo 1000°-1100°C y su proporción aumenta hasta 1230°C, temperatura a partir de la cual el contenido en esta fase se estabiliza.

Es importante señalar que las curvas cualitativas, mostradas en las Figura 49 presentan una tendencia similar a los resultados obtenidos por el análisis más preciso realizado con el

método Rietveld. Esto indica que el análisis cualitativo puede ser considerado, en ocasiones, suficiente para conocer de manera preliminar de los cambios mineralógicos con la temperatura.

Tabla XI. Cuantificación de fases, por el método Rietveld, del gres porcelánico de, cocido en el intervalo de temperatura 800°-1400°C.

(%)	800°C	1000°C	1100°C	1200°C	1230°C	1260°C	1300°C	1400°C
R _{wp}	8,90	10,33	7,75	6,83	6,52	6,08	6,99	6,92
R _F cuarzo	1,58	2,60	1,94	2,68	2,97	3,21	3,94	4,41
R _F microclina	3,22	9,17	5,81	10,98	-	-	-	-
R _F albita	3,52	12,63	-	-	-	-	-	-
R _F moscovita	4,40	13,38	-	-	-	-	-	-
R _F mullita	-	-	4,26	4,87	5,95	4,38	7,68	7,22
Fase amorfa	30,4(7)	44,2(7)	52,8(6)	56,9(3)	61,5(3)	61,2(3)	61,4(3)	67,0(5)
Cuarzo	28,5(2)	29,3(2)	28,2(2)	27,7(2)	24,1(1)	24,2(1)	24,6(1)	19,3(3)
Microclina	24,2(5)	17,8(3)	15,5(4)	3,2(3)	-	-	-	-
Albita	5,8(3)	3,3(3)	-	-	-	-	-	-
Moscovita	11,1(6)	5,3(4)	-	-	-	-	-	-
Mullita	-	-	3,6(3)	12,2(3)	14,4(2)	14,5(2)	14,0(2)	13,7(2)

R_{wp} y R_F representan el error global del refinamiento y el de cada una de las fases; el número entre paréntesis indica el valor 10 σ , siendo σ la desviación de la cuantificación.

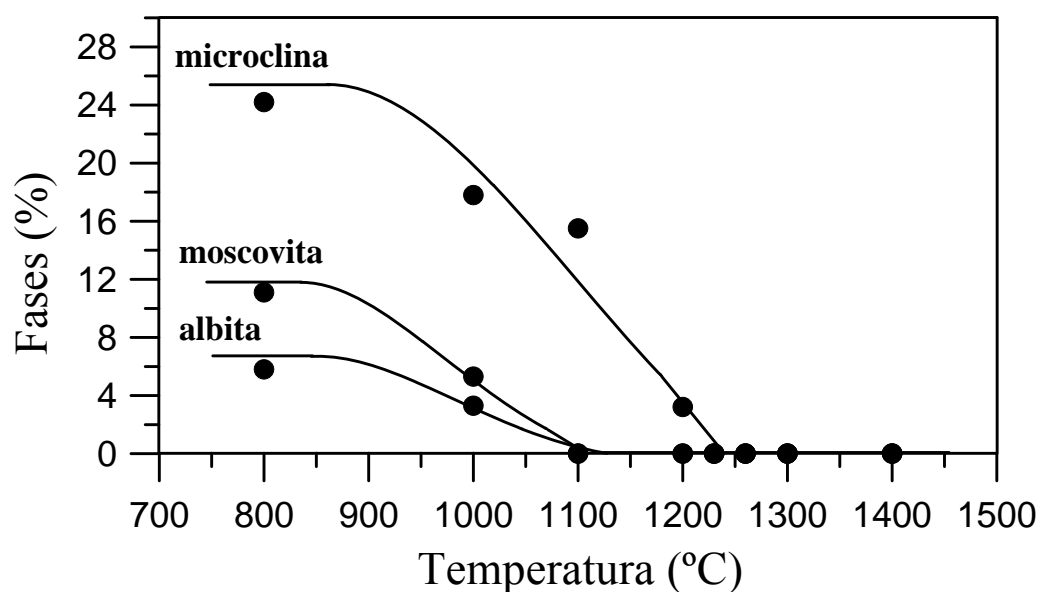


Figura 58. Evolución de las fases microclina, moscovita y albita, cuantificadas por el método Rietveld, en muestras de gres porcelánico cocido en el intervalo de temperatura 800°-1400°C.

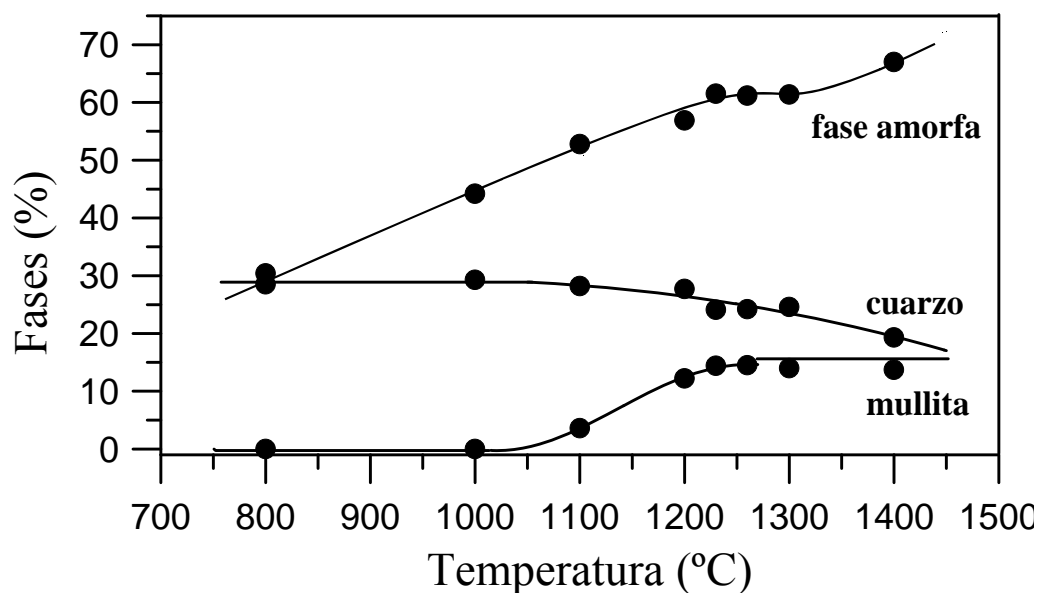


Figura 59. Evolución de las fases cuarzo, mullita y fase amorfa, cuantificadas por el método Rietveld, en muestras de gres porcelánico cocido en el intervalo de temperatura 800°-1400°C.

De acuerdo a sus principales componentes, la composición del polvo de gres porcelánico de partida puede representarse con la letra P dentro del sistema ternario $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (193) de la Figura 60. Además, considerando que la contribución de las fases no-difractantes a la fase amorfa es despreciable, y por tanto, toda la fase amorfa determinada por el método Rietveld es debida a la fase vítrea, la composición química de esta fase puede ser calculada a partir de la composición de las materias primas. La composición de las fases vítreas desarrolladas después de la cocción a 1230°C (aproximadamente 71% SiO_2 , 19% Al_2O_3 y 10% R_2O) y 1400°C (aproximadamente 73% SiO_2 , 18% Al_2O_3 y 9% R_2O) están representadas en la Figura 60 con las letras L_1 y L_2 .

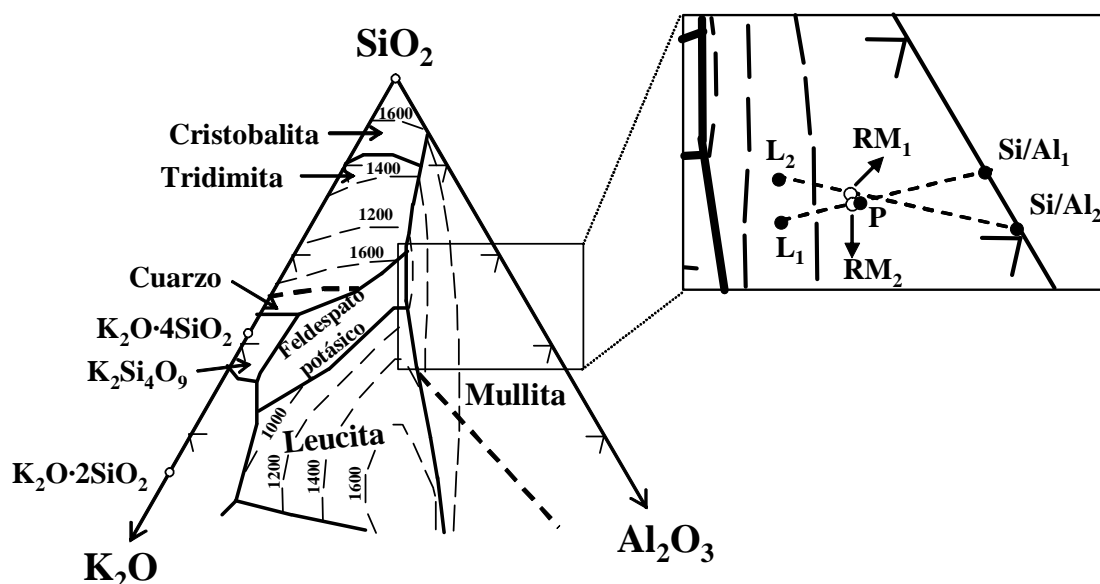


Figura 60. Detalle del sistema ternario $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

Por otro lado, la relación Si/Al en la fase cristalina puede ser calculada (73,38/26,62 a 1230°C y 70,19/29,81 a 1400°C) y los puntos son representados en Figura 60 como Si/Al_1 y Si/Al_2 respectivamente. Además, las proporciones de las fases amorfa/cristalina han sido determinadas usando los resultados del análisis cuantitativo por el método Rietveld (61,5/38,5 a 1230°C y 67/33 a 1400°C). Por consiguiente, la composición de la pasta de gres porcelánico puede ser localizada dentro del sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (puntos denominados como RM_1 y RM_2 respectivamente) aplicando la regla de la palanca (194).

Se observa que el análisis químico concuerda con los resultados obtenidos por el método Rietveld.

La composición mineralógica del gres porcelánico cocido en el intervalo 1230-1300°C es aproximadamente 61% de fase vítrea, 24% cuarzo y 14% mullita (Tabla XI). Esta composición concuerda con la composición mineralógica típica de las plaquetas de gres porcelánico comerciales, las cuales están formadas normalmente por 55-65% fase vítrea, 20-25% cuarzo y 12-16% mullita (29). El porcentaje de mullita formado está, en este caso, ligeramente por debajo de 19,4%, que es la cantidad máxima de mullita que se podría haber formado durante la cocción suponiendo que toda la arcilla caolinítica contenida en la composición de la pasta de gres porcelánico se transformara en mullita. Esta diferencia en la formación de mullita es debida al proceso de cocción rápida utilizado en la producción de gres porcelánico. La mayoría de las reacciones que ocurren durante la cocción son procesos gobernados cinéticamente (195) que no alcanzan el equilibrio termodinámico durante la cocción rápida. Además, comparando los valores teóricos con los datos experimentales, se muestra que la proporción de mullita cristalizada es ~72% de la cantidad que podría ser formada estequiometricamente a partir de la arcilla caolinítica y este valor está por encima de los datos registrados por otros estudios en gres porcelánico (43).

Otra manera de evaluar la cristalización de mullita es obteniendo el índice de formación de mullita (IFM) dado por la relación entre la cantidad determinada experimentalmente (M_{exp}) y la mullita potencial (M_{pot}). Esta última es calculada asumiendo que toda la alúmina de la composición puede ser convertida en mullita durante la cocción:

$$IFM = \frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{pot}}} = 0,718 \cdot \frac{M_{\text{exp}}}{Al_2O_3} \quad [47]$$

Los valores de IFM obtenidos después de la cocción a temperaturas superiores a 1230°C están alrededor de 0,48 indicando que solo la mitad de la fase mullita que podría ser potencialmente generada a partir de las materias primas se forma realmente. Este valor está de acuerdo con los datos registrados por otros estudios en gres porcelánico (29, 196, 197, 198).

IV.2.6. Evolución de la microestructura durante el proceso de cocción

IV.2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las Figuras 61-69 recogen las micrografías obtenidas por MEB en piezas de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 500°-1400°C. Las observaciones se han realizado tanto en fractura como en la superficie pulida de las muestras.

A 500°C (Figura 61) la micrografía a bajos aumentos muestra una microestructura típica de materiales cerámicos poco cocidos, con alta porosidad interconectada. Como se ha observado por análisis térmico diferencial (Fig.35) y difracción de rayos- X (Fig. 46), la caolinita a esta temperatura se ha transformado en metacaolinita por eliminación de los grupos hidroxilo. Por tanto, la naturaleza laminar de las partículas de caolinita no se observa. Sin embargo, los microanálisis EDS permiten distinguir aglomerados de arcilla con altas emisiones de rayos-X de aluminio y ausencia de picos de potasio. También se pueden diferenciar partículas de feldespato con alto contenido en potasio, granos de cuarzo con altos picos de silicio y una fina matriz de arcilla, feldespato y cuarzo. Todos los análisis EDS muestran los picos del Au y Pd, debidos al recubrimiento depositado para mejorar las observaciones por MEB.

Las micrografías obtenidas en las piezas cocidas a 800°C (Figura 62) y 1000°C (Figura 63) no muestran diferencias significativas respecto a la microestructura observada a temperatura inferior (500°C). No obstante, los cambios microestructurales comienzan a ser perceptibles en las piezas cocidas a 1100°C (Figura 64). A esta temperatura se observan dos tipos de aglomerados bien diferenciados, unos compuestos únicamente por sílice y alúmina que son conocidos como “relictos de arcilla” y que corresponden a regiones donde a baja temperatura se encontraba arcilla pura. Otros aglomerados con mayor contraste, cuyos análisis EDX detectan también potasio y sodio, se corresponden con aglomerados de arcilla en los que ha penetrado feldespato y son conocidos como “relictos de arcilla-feldespato”.

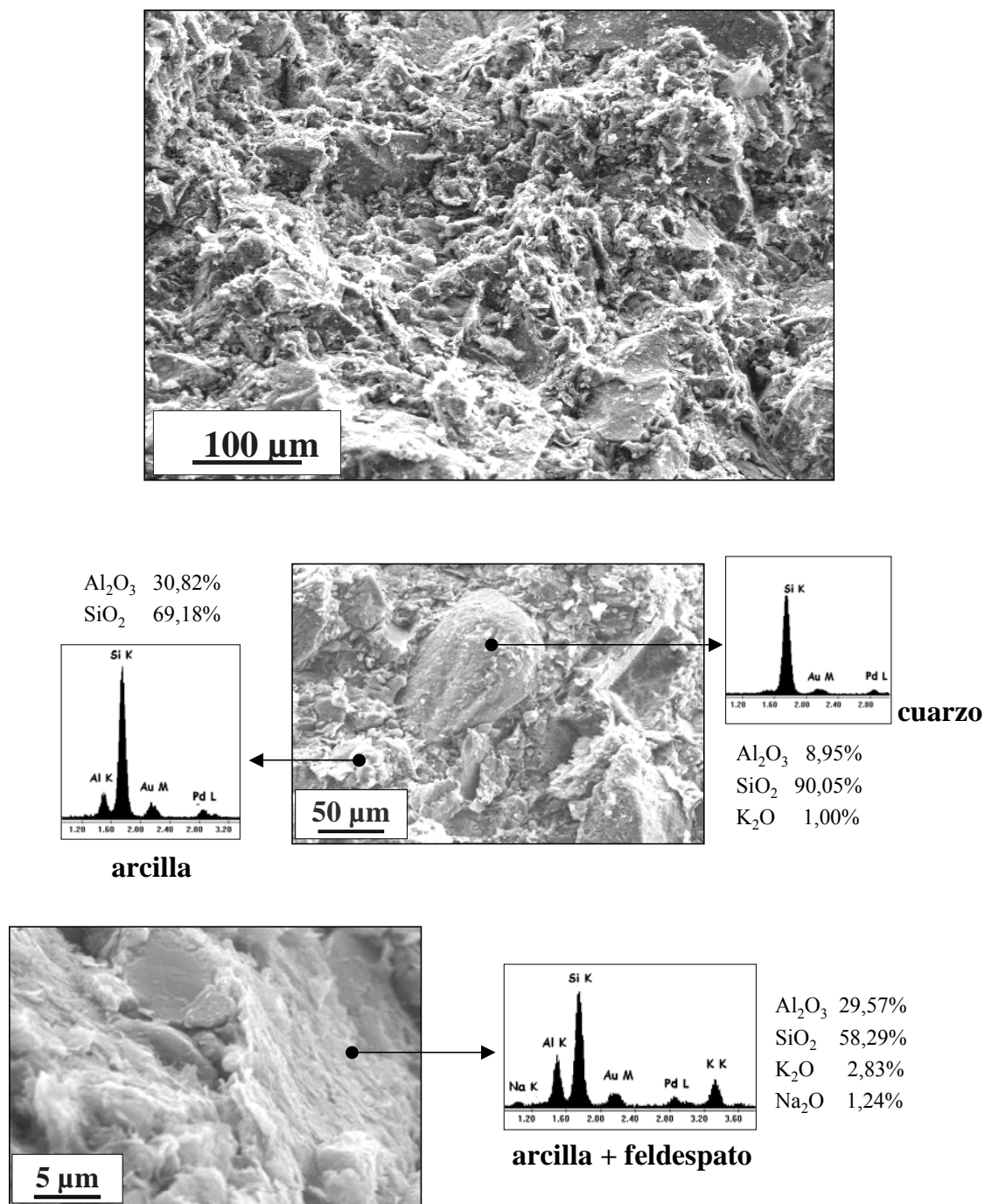


Figura 61. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 500°C.

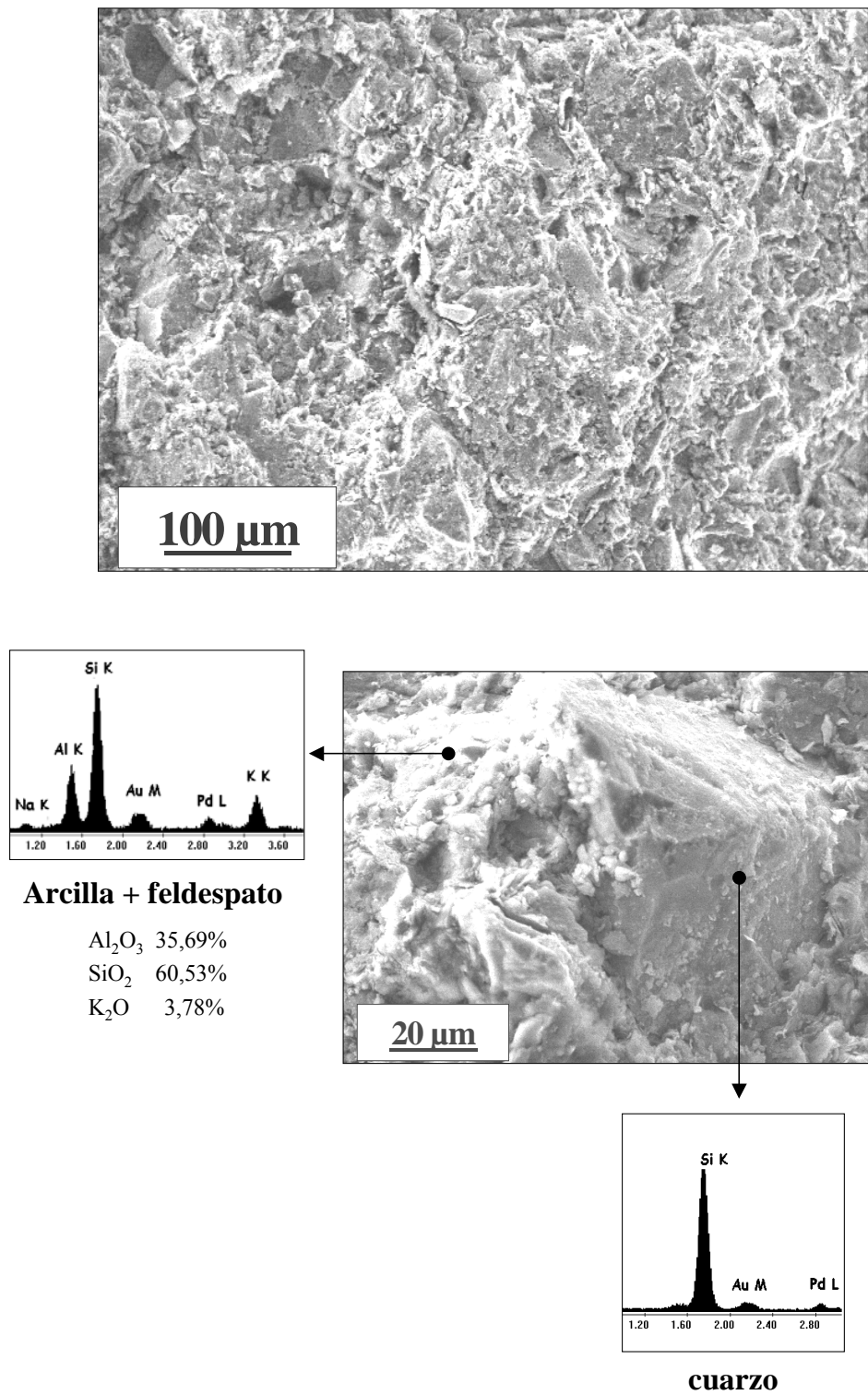


Figura 62. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 800°C.

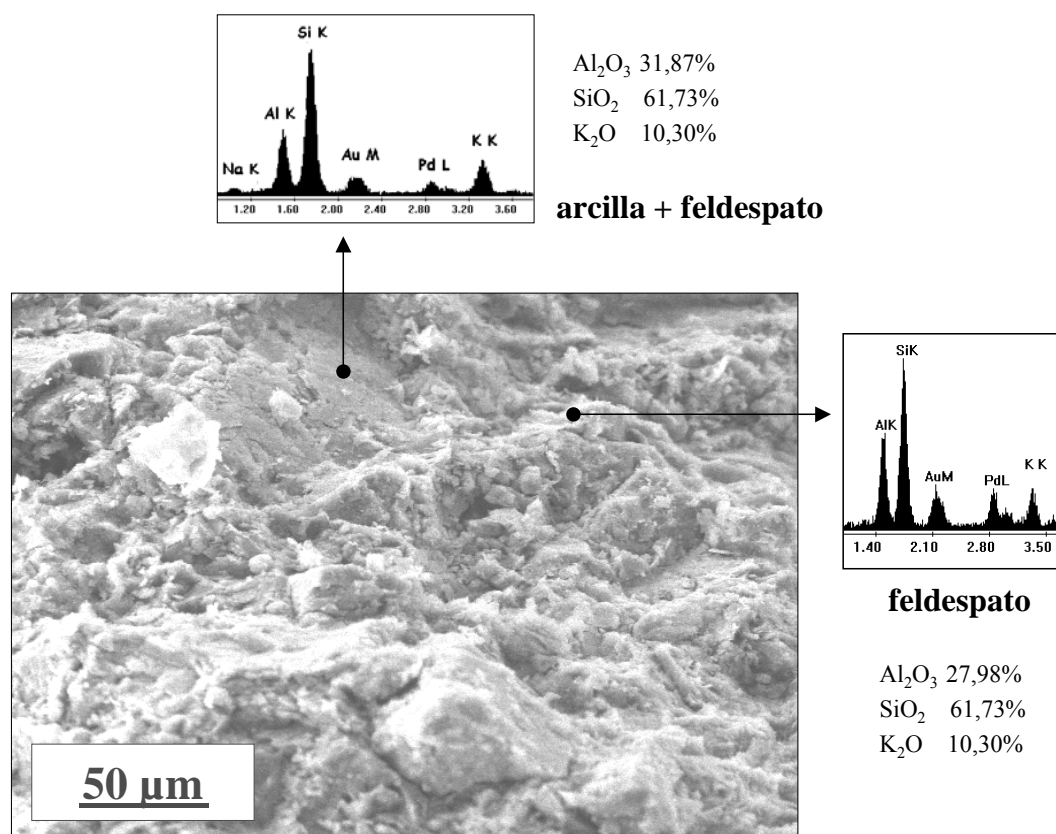


Figura 63. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1000°C.

En cuanto al cuarzo, a 1100°C (Figura 64) se observan que los granos comienzan a redondearse debido a la disolución de los bordes de grano en la fase líquida que empieza a formarse, como lo indicaba la bajada, a ~1100°C, de la curva de ATD de la pasta de referencia (Fig. 36). Algunos granos están fracturados debido, posiblemente, tanto a la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ producida a ~573°C en el ciclo de calentamiento-enfriamiento, como a la relajación de las microtensiones que se originan entre los granos de cuarzo y la fase vítrea que los rodea y que son causadas por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del cuarzo ($\alpha \sim 23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) y de la fase vítrea ($\alpha \sim 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) en el intervalo de temperatura 20°-750°C (199). Los granos de cuarzo y los diferentes aglomerados están rodeados por una matriz formada por una mezcla de granos de arcilla, feldespato y cuarzo, de pequeño tamaño. Aunque el análisis por el método Rietveld ha permitido la cuantificación de mullita a esta temperatura, su formación no es visible aún por microscopía electrónica de barrido debido, probablemente, al pequeño tamaño de los primeros cristales desarrollados.

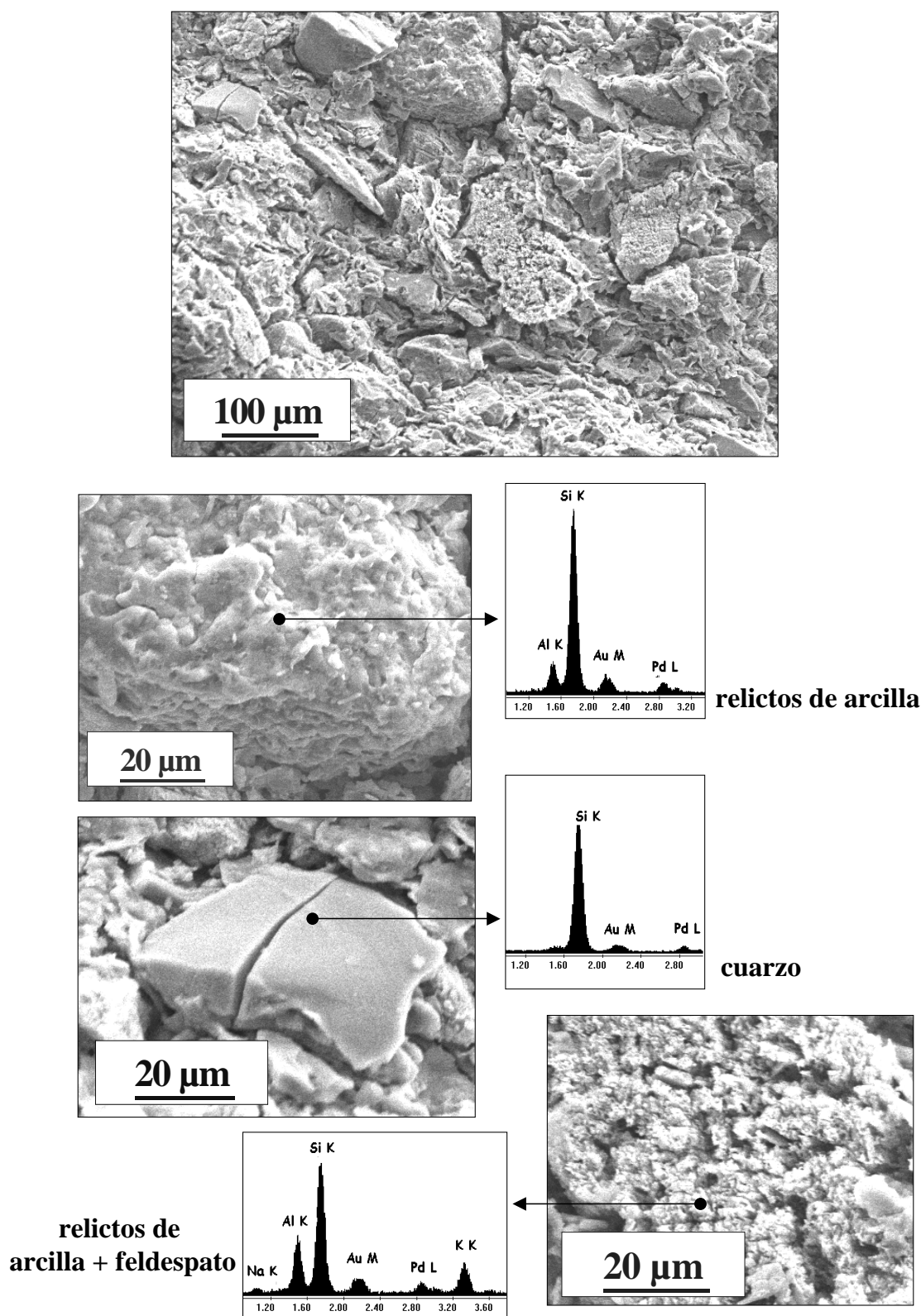


Figura 64. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1100°C.

A 1200°C (Figura 65) la microestructura corresponde a la de una pieza cocida en la que las reacciones químicas y transformaciones físicas de las materias primas de partida ya han tenido lugar. Se observa claramente la presencia de varias regiones, cuya composición, determinada por análisis EDS, es similar a la del feldespato potásico utilizado en la preparación de la pasta de gres porcelánico. La cuantificación por el método Rietveld (Tabla XVI) muestra que a 1200°C el contenido de feldespato ha disminuido considerablemente (3,2%), estando las muestras de gres porcelánico compuestas principalmente por cuarzo, mullita y fase amorfa. Por tanto, tales regiones deben corresponder a regiones amorfas. Además, en estas zonas se observan picaduras de ataque ácido para la preparación de muestras, que son una característica microestructural típica de vidrios atacados (200). Por tanto, estas regiones son fase vítrea procedente del componente feldespático. En cuanto a la fase mullita, su formación es evidente en las observaciones realizadas a esta temperatura, en las que se puede distinguir regiones con cristales de mullita de diferente morfología. Por una parte, se observan regiones constituidas por pequeños cristales con forma de escamas y tamaño $<0,2\mu\text{m}$, que corresponden a cristales de mullita primaria tipo I, que se han formado a partir de aglomerados puros de arcilla y que tienen una morfología muy similar a la encontrada en estudios de formación de cristales de mullita por descomposición de caolinita pura (201, 202). Por otro lado, se observan cristales en forma de aguja y con longitud y anchura en el intervalo $\sim 0,5\text{-}1,5\mu\text{m}$ y $\sim 0,1\text{-}0,2\mu\text{m}$ respectivamente, a los que les corresponde una relación de aspecto 5-7,5:1. Se trata, por tanto, de cristales de mullita secundaria tipo II que se han formado en las regiones en las que el feldespato ha penetrado en los aglomerados puros de arcilla. A esta temperatura el feldespato se ha disuelto dando lugar a una fase líquida, por lo que los cristales de mullita que se forman se encuentran en una región de viscosidad inferior a la de los aglomerados puros de arcilla, lo que facilita su crecimiento a través de un mecanismo de difusión (9). Es de destacar que estos cristales aparecen, normalmente, como continuación de una región de mullita tipo I, lo que sugiere que los cristales de mullita primaria que se forman en la superficie exterior de un agregado de arcilla puro podrían crecer y transformarse en cristales de mullita secundaria, si se encuentran adyacentes a una región de menor viscosidad. Este resultado está de acuerdo con Lundin (203) que sugiere que la mullita formada en los *relictos de arcilla* actúa como semilla para la cristalización de agujas de mullita en los *relictos de feldespato*.

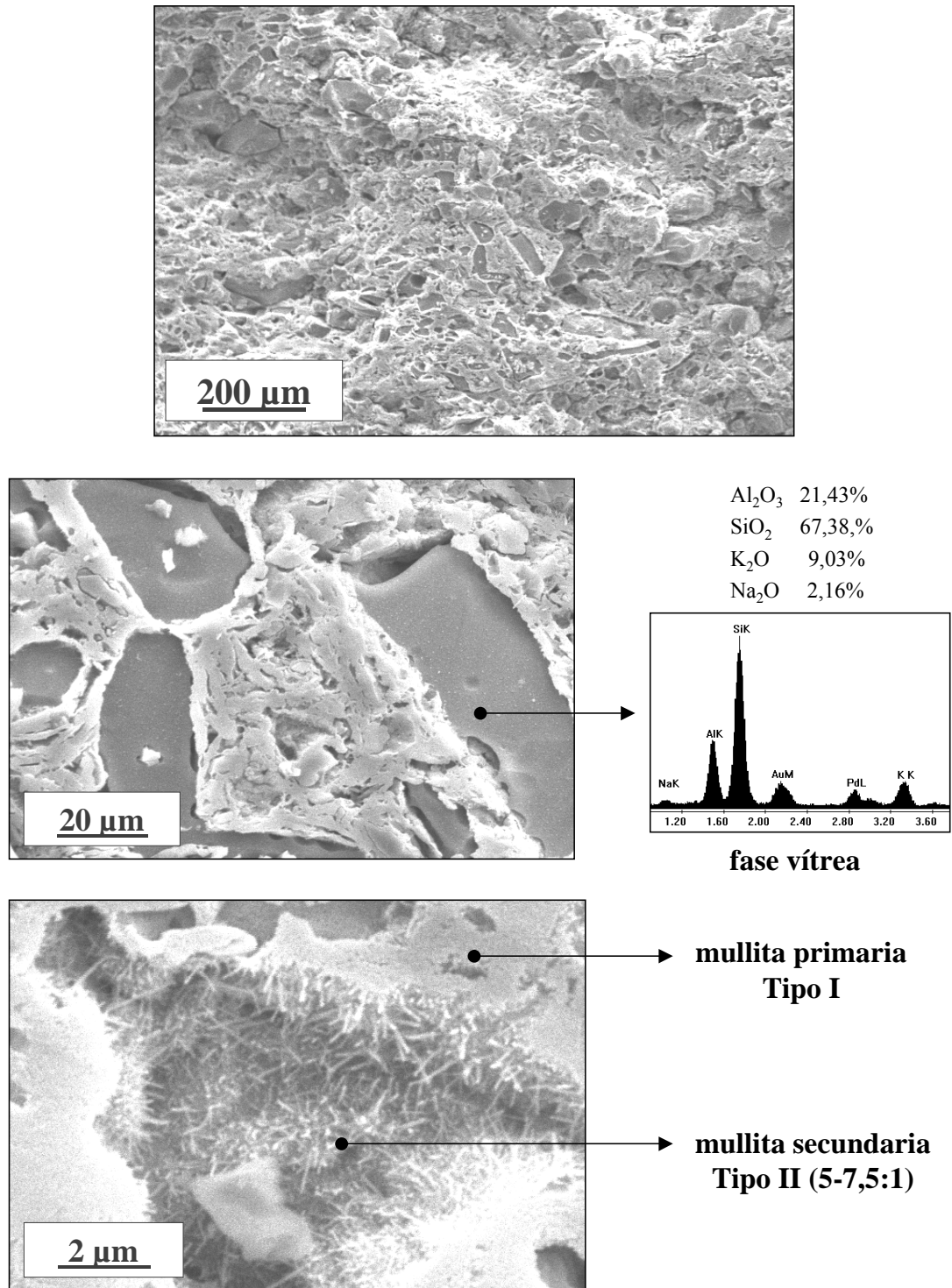


Figura 65. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1200°C.

A 1230°C (Figura 66) la microestructura está formada, al igual que a 1200°C, por granos de cuarzo rodeados de una matriz compuesta por fase vítrea y cristales de mullita primaria tipo I y secundaria tipo II. Los cristales de mullita primaria no experimentan cambios apreciables en su morfología y tamaño con respecto a los desarrollados a 1200°C. Sin embargo, sí se observa una evolución en la proporción y tamaño de los cristales de mullita tipo II. A esta temperatura, los cristales aciculares de mullita aparecen en mayor proporción debido, de nuevo, a la viscosidad de la matriz en la que estos cristales se desarrollan. Al aumentar la temperatura la viscosidad disminuye y el crecimiento de los cristales en su dirección longitudinal se ve favorecido, de modo que se obtienen agujas de mullita de igual anchura pero que pueden llegar a tener $\sim 4\mu\text{m}$ de longitud por lo que la relación de aspecto de los cristales aumenta hasta valores máximos de $\sim 20:1$. Este resultado sugiere que el aumento de la proporción de mullita determinado en la cuantificación de fases por el método Rietveld es originado, principalmente, por el aumento de la proporción de mullita secundaria tipo II.

En cuanto a los granos de cuarzo, se continúan observando fracturas en el interior de granos grandes, $> 30\mu\text{m}$, lo que indica que el agrietamiento está relacionado con el tamaño de la partícula de cuarzo (204). En la imagen tomada con electrones retrodispersados se pueden distinguir los granos de cuarzo de pequeño tamaño que forman parte de la matriz cerámica, ya que se encuentran rodeados por un cerco oscuro, conocido como anillo de solución rica en sílice amorfa (8), originado por la disolución de los bordes de grano de las partículas de cuarzo.

A 1250°C (Figura 67) el crecimiento de los cristales de mullita sigue evolucionando y junto a los cristales de mullita tipo I y II, comienzan a observarse agujas que, sin variar su espesor, llegan a alcanzar longitudes de hasta $\sim 6-8\mu\text{m}$, a las que les corresponde una relación de aspecto de $\sim 33-44:1$. Se trata, por tanto, de mullita secundaria tipo III formada en la matriz cerámica que, al estar compuesta por una mezcla de pequeños granos de arcilla, feldespato y cuarzo, es la región que tiene una viscosidad menor. A esta temperatura se observa también regiones en las que los cristales han crecido considerablemente, tanto en la dirección longitudinal como axial, hasta alcanzar una longitud y anchura en el intervalo $\sim 18-22\mu\text{m}$ y $\sim 1-1,5\mu\text{m}$ respectivamente. La relación de aspecto de estas agujas está, por tanto, en el intervalo $\sim 15-18:1$ por lo que aunque no

pueden ser consideradas como mullita tipo III atendiendo a la clasificación realizada por Iqbal y Lee (8, 9), su longitud hace que tampoco puedan ser catalogadas como tipo II.

Si se observa con detalle la Figura 67, se puede ver que hay zonas en las que parece que los cristales están constituidos por varias agujas de menor anchura. Se trata, por tanto, de fibras de mullita secundaria tipo III, de relación de aspecto $>30:1$, que en su crecimiento se han unido a otras dando lugar a empaquetamientos. Una morfología similar ha sido referida en porcelanas triaxiales con sustitución parcial de cenizas volantes por cuarzo (205) pero no ha sido descrita con anterioridad en gres porcelánico. Aunque la cuantificación de fases por el método Rietveld ha mostrado que no hay variación en la proporción de mullita en el intervalo $1230^{\circ}\text{--}1260^{\circ}\text{C}$, las observaciones por microscopía electrónica de barrido indican que se están produciendo cambios importantes en cuanto a su morfología en la microestructura de este material.

En el intervalo $1260^{\circ}\text{--}1280^{\circ}\text{C}$ (Figura 68) la microestructura es muy similar a la de las piezas cocidas a 1250°C . Se distinguen claramente las diferentes morfologías de los cristales de mullita (tipo I, II y III) y la única variación es que al aumentar la temperatura se produce un incremento de la proporción de cristales tipo II y III, en detrimento de la formación de mullita primaria.

Finalmente, en el intervalo $1300^{\circ}\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ (Figura 69) se aprecia un aumento importante del contenido en fase vítrea y aunque sigue teniendo lugar la formación de agujas tipo III que aumentan su longitud hasta alcanzar una relación de aspecto $50:1$, ya no se aprecia su empaquetamiento que tenía lugar a temperaturas inferiores. En cuanto a la formación de mullita primaria se observa un aumento de tamaño de los cristales, llegando a tener una longitud de $\sim 0,6\mu\text{m}$ y anchura de $\sim 0,2\mu\text{m}$ a 1400°C , lo que corresponde a una relación de aspecto $3:1$ que es el límite entre mullita tipo I y II según la clasificación dada por Iqbal y Lee (8, 9).

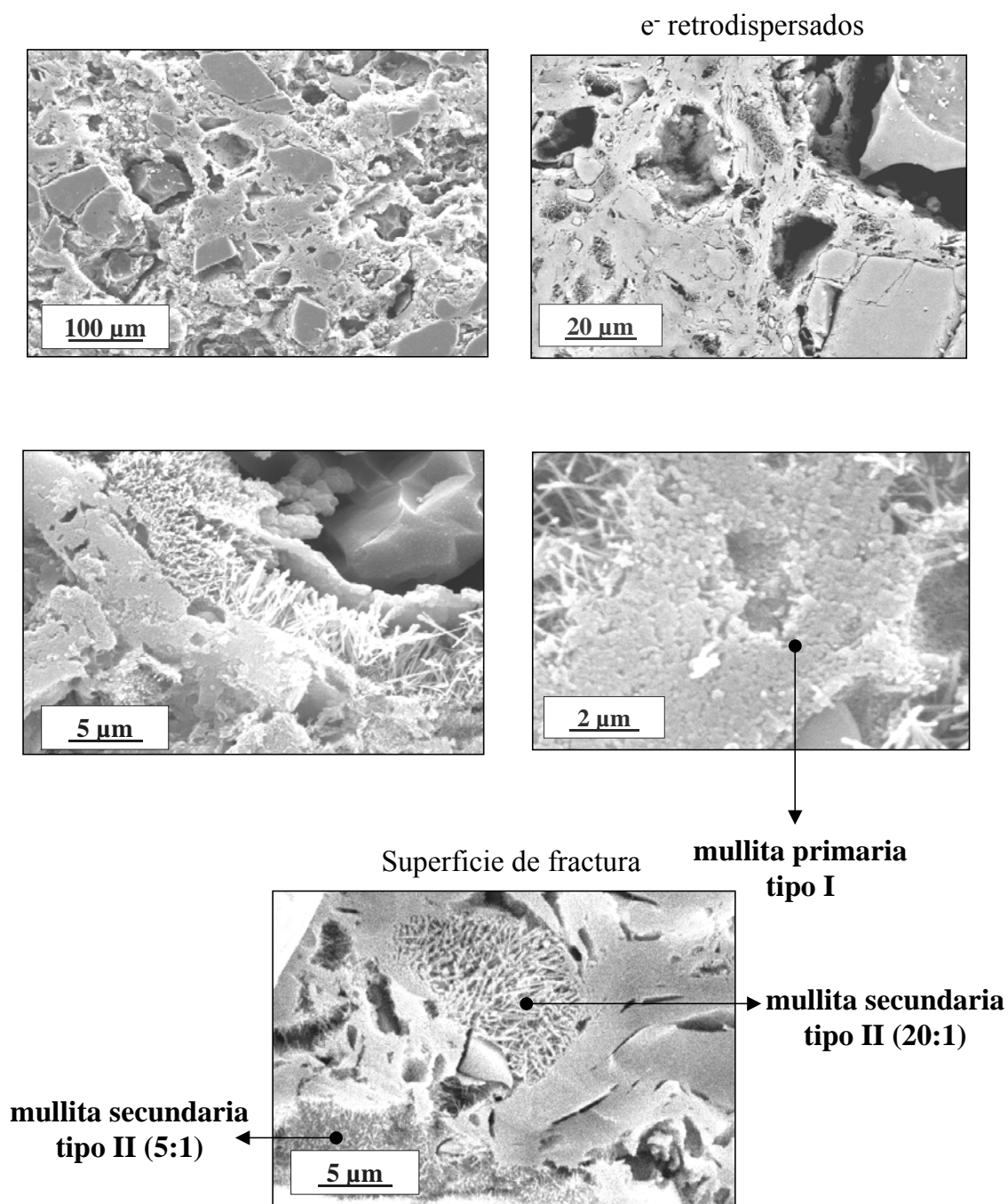


Figura 66. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1230°C.

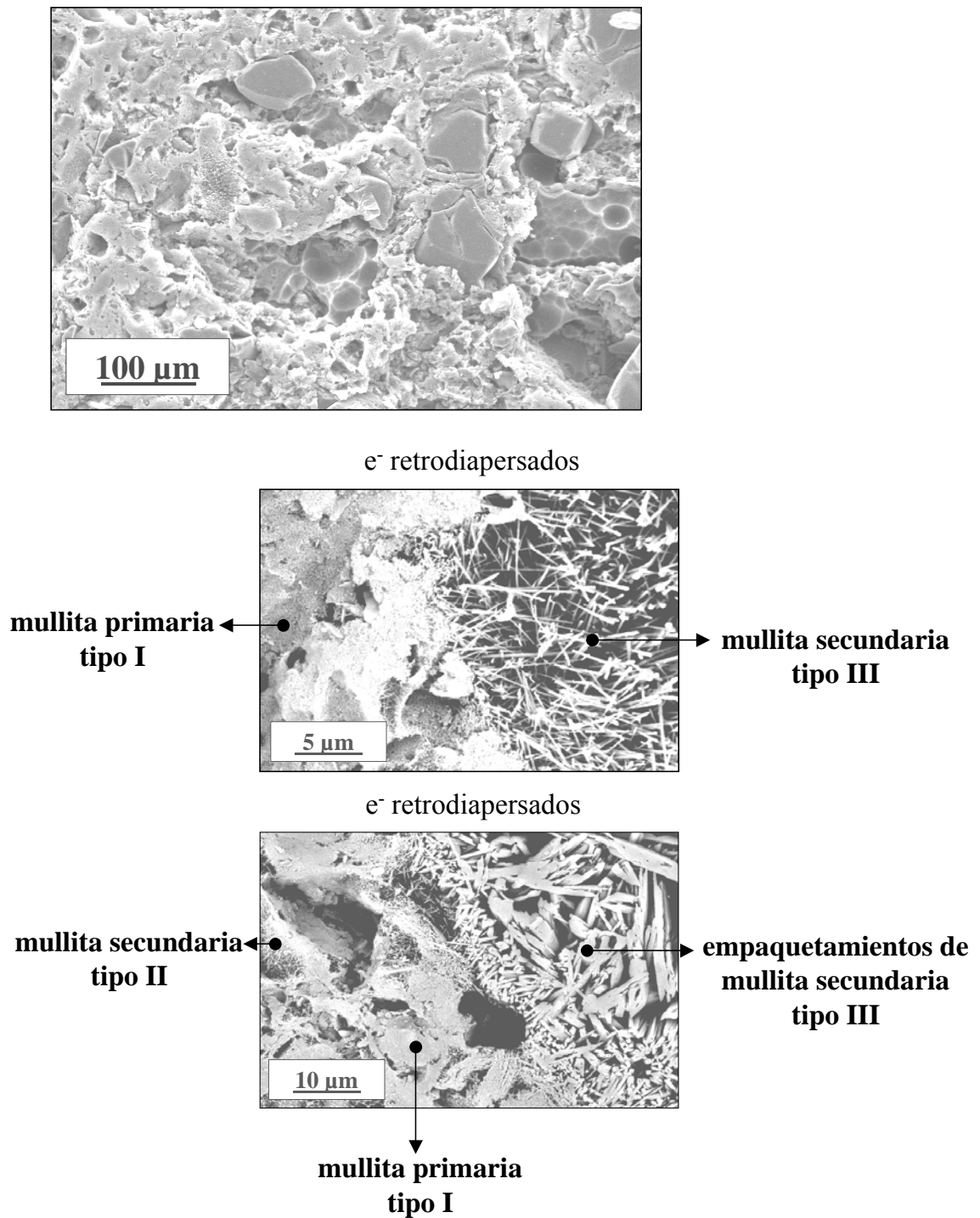


Figura 67. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido a la temperatura de 1250°C.

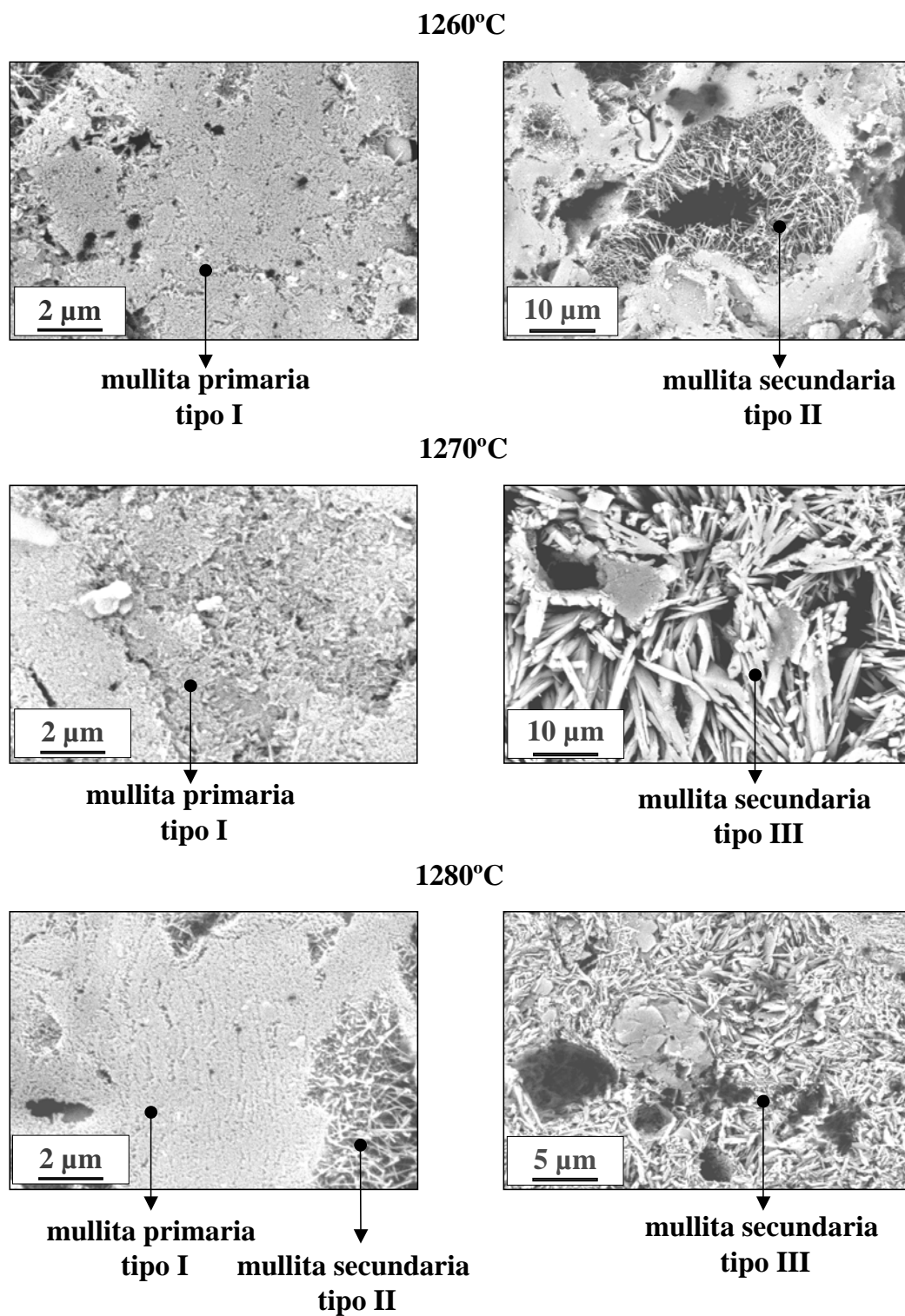


Figura 68. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido en el intervalo de temperatura 1260°-1280°C.

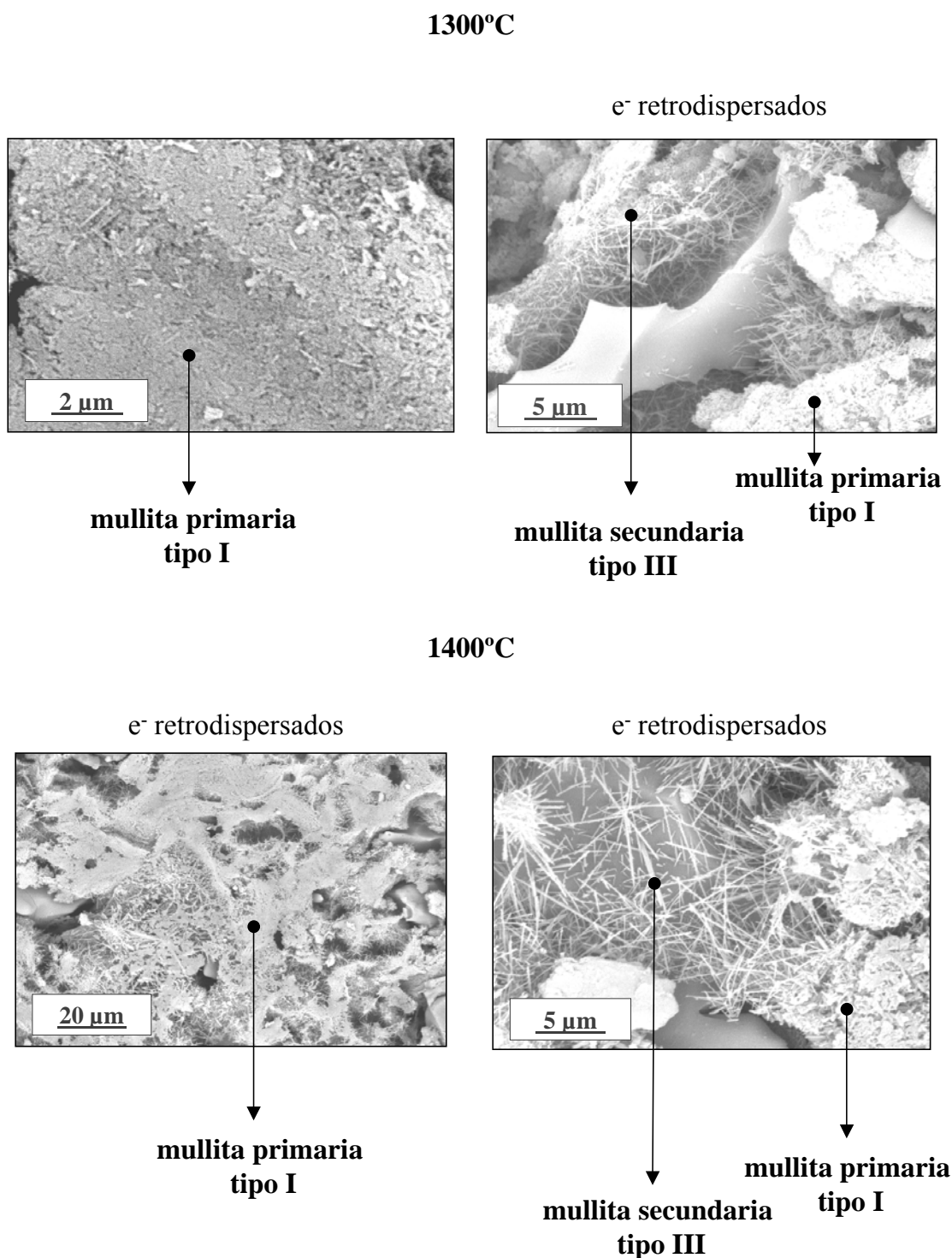


Figura 69. Micrografías obtenidas por MEB en la superficie de fractura del gres porcelánico cocido en el intervalo de temperatura de 1300°-1400°C.

IV.2.7. Propiedades mecánicas

La Tabla XIII recoge los valores de resistencia a la flexión (σ_f), microdureza Vickers (H_v), módulo de Young (E) y tenacidad de fractura (K_{IC}), de las muestras de gres porcelánico de composición P cocidas en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C. Debido a la deformación de las piezas, no ha sido posible realizar ensayos a temperaturas de cocción superiores a 1300°C.

Tabla XIII. Propiedades mecánicas del gres porcelánico en el intervalo de temperatura de cocción 1200°-1300°C.

	σ_f (MPa)	H_v (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
1200°C	26,68 ± 1,77	4,6 ± 0,7	48 ± 13	1,3 ± 0,2
1230°C	30,12 ± 2,45	4,9 ± 0,6	49 ± 7	1,2 ± 0,3
1250°C	31,73 ± 1,30	5,3 ± 0,8	61 ± 13	1,3 ± 0,2
1260°C	32,27 ± 1,38	5,2 ± 0,7	61 ± 18	1,2 ± 0,2
1270°C	33,65 ± 1,52	5,3 ± 0,8	61 ± 15	1,4 ± 0,2
1280°C	34,84 ± 1,22	5,7 ± 0,3	57 ± 14	1,3 ± 0,2
1300°C	33,86 ± 1,62	5,5 ± 1,1	65 ± 13	1,4 ± 0,2

El valor promedio de resistencia a flexión de las muestras cocidas en el intervalo 1260°C-1280°C es aproximadamente 34±2 MPa, que está de acuerdo con el valor ≥ 35 MPa prescrito en el Standard EN 14411 (anexo G) para baldosas prensadas en seco con baja absorción de agua (Grupo BI_a), entre las que se incluye el gres porcelánico. La tabla XIV recoge los valores promedio de microdureza (H_v), módulo de Young (E) y tenacidad de fractura (K_{IC}) de las muestras de gres porcelánico cocido en el intervalo 1260-1280°C. Estos valores son comparables a aquellos mostrados por pavimentos de gres porcelánico comerciales (65).

Tabla XIV. Valores promedio de microdureza (H_V), módulo de Young (E) y tenacidad de fractura (K_{IC}) de las muestras de gres porcelánico cocido en el intervalo 1260-1280°C.

	H_V (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
Valor promedio (1260°C-1280°C)	5,4±0,6	72±0,5	1,3±0,2
Valores de gres porcelánico comercial	5,5±0,4	70±1	1,9±0,8

La Figura 70 muestra la variación de la resistencia a la flexión (σ_f) en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C. La resistencia a flexión de las muestras de gres porcelánico aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 1280°C, a partir del cual el calentamiento da lugar a una disminución en el valor de esta propiedad. Para poder evaluar mejor este comportamiento, en la Figura 71 se ha representado la variación de la resistencia a flexión en función de las diferentes propiedades que presentan las muestras de gres porcelánico cocidas a diferente temperatura (Tabla VIII). Se observa que la resistencia a flexión es independiente de la porosidad cerrada de la pieza ya que, por ejemplo, las muestras cocidas a 1270° y 1300°C tienen un valor de σ_f similar aunque su porosidad cerrada es muy diferente. Lo que sí que parece tener un efecto positivo sobre la resistencia a flexión es la porosidad abierta de la muestra y en la Figura 71 se ve claramente como σ_f aumenta en el intervalo 1200°C-1250°C cuando tiene lugar una reducción próxima al 40% en la porosidad abierta. Sin embargo, la resistencia a flexión continua aumentando en el intervalo 1250°-1270°C cuando la porosidad abierta es prácticamente constante con un valor medio de 3,53%. Este resultado indica que aunque la porosidad abierta está relacionada con la resistencia a flexión, no es el único factor que influye sobre ésta. En cuanto a la relación entre resistencia a flexión y densidad, se advierte una fuerte dispersión de datos en la representación de densidad real y un comportamiento similar al de porosidad abierta en la representación de densidad aparente, debido a que ambas propiedades están directamente relacionadas.

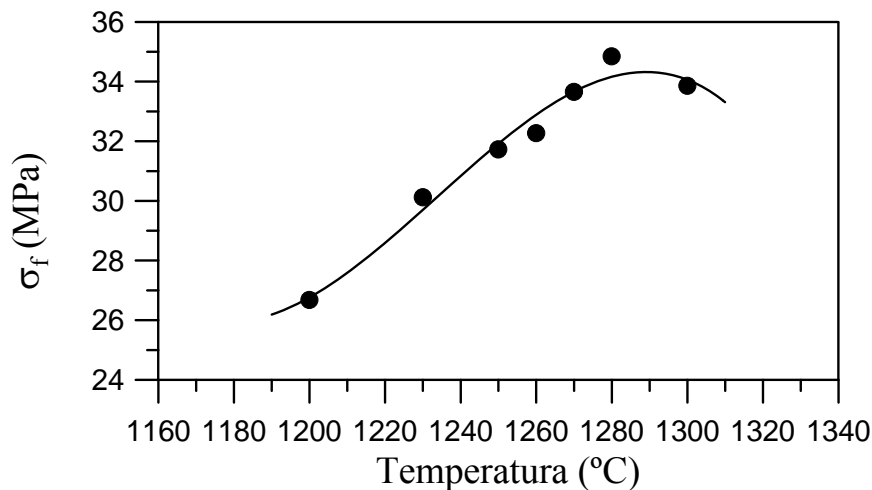


Figura 70. Variación de la resistencia a la flexión del gres porcelánico en el intervalo de temperatura de cocción de 1200°-1300°C.

La Figura 72 muestra la variación de la resistencia a flexión en función de los porcentajes de cuarzo, mullita y fase vítrea obtenidos en el análisis por el método Rietveld. Aunque σ_f aumenta en el intervalo 1200°-1230°C, cuando el porcentaje en mullita se incrementa en casi un 20%, continua aumentando en el intervalo 1230°-1300°C cuando el contenido en mullita es prácticamente constante con un valor medio de 14,3%. Aunque este resultado está de acuerdo con la hipótesis de la mullita, que sugiere que cuanto mayor es el contenido en mullita y mayor es la interconexión entre las agujas, mayor es la resistencia a flexión (206, 207, 208), también indica, de nuevo, la existencia de otro factor que está influyendo en los valores de resistencia a flexión de las piezas de gres porcelánico. La variación de la resistencia a flexión en función del porcentaje de fase vítrea muestra un comportamiento similar, σ_f aumenta en el intervalo 1200°-1230°C, cuando el porcentaje de fase vítrea aumenta un 7% y continua aumentando en el intervalo 1230°-1300°C cuando el contenido en fase vítrea es prácticamente constante con un valor medio de 60%. En cuanto al cuarzo, en la Figura 72 se aprecia cómo el porcentaje de esta fase parece no tener influencia sobre σ_f ya que ésta aumenta de valor en el intervalo 1230°-1300°C para el que el contenido en cuarzo es constante e incluso aumenta en el intervalo 1200°-1230°C al disminuir el porcentaje en cuarzo, lo que contradice la hipótesis del reforzamiento de la matriz por dispersión de partículas de cuarzo (209), pero está de acuerdo con los resultados mostrados por Maity y Sarkar que concluyen que las partículas de cuarzo tienen un efecto nocivo sobre la resistencia a flexión en composiciones de porcelanas (210).

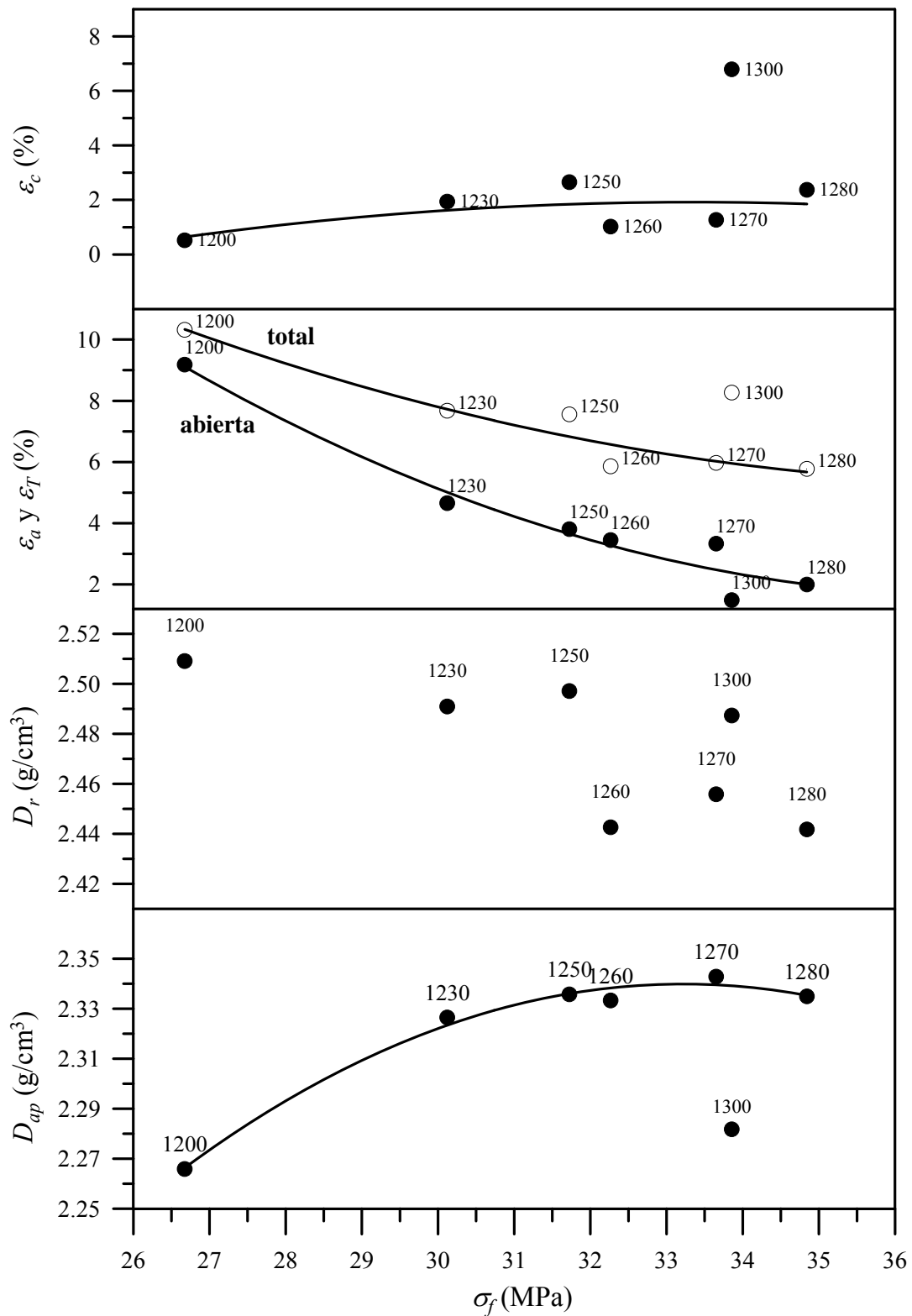


Figura 71. Variación de la resistencia a flexión en función de las diferentes propiedades que presentan muestras de gres porcelánico cocidas a diferente temperatura.

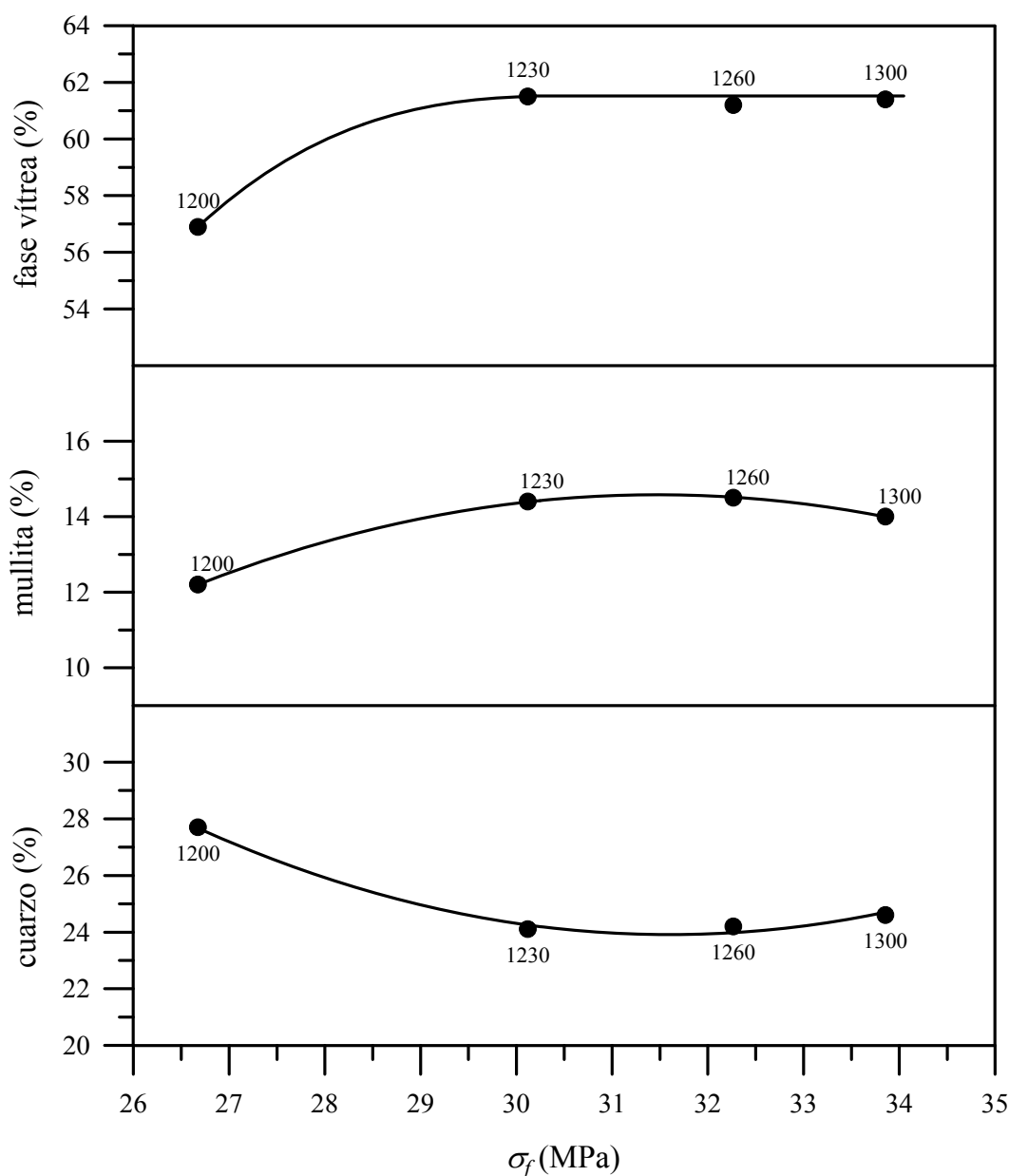


Figura 72. Variación de la resistencia a flexión en función de los porcentaje de cuarzo, mullita y fase vítrea, obtenidos en el análisis por el método Rietveld, en muestras de gres porcelánico de referencia cocidas a diferente temperatura.

En la Figura 73 se representa la variación de σ_f en función de la relación de aspecto de las agujas de mullita secundaria formadas a diferente temperatura, se puede apreciar que ambos factores están directamente relacionados y la resistencia a flexión aumenta, de forma exponencial, hasta 1260°C. En el intervalo 1260°-1300°C el crecimiento deja de ser exponencial debido, posiblemente, a la ausencia, a partir de 1280°C, del empaquetamiento de fibras de mullita tipo III.

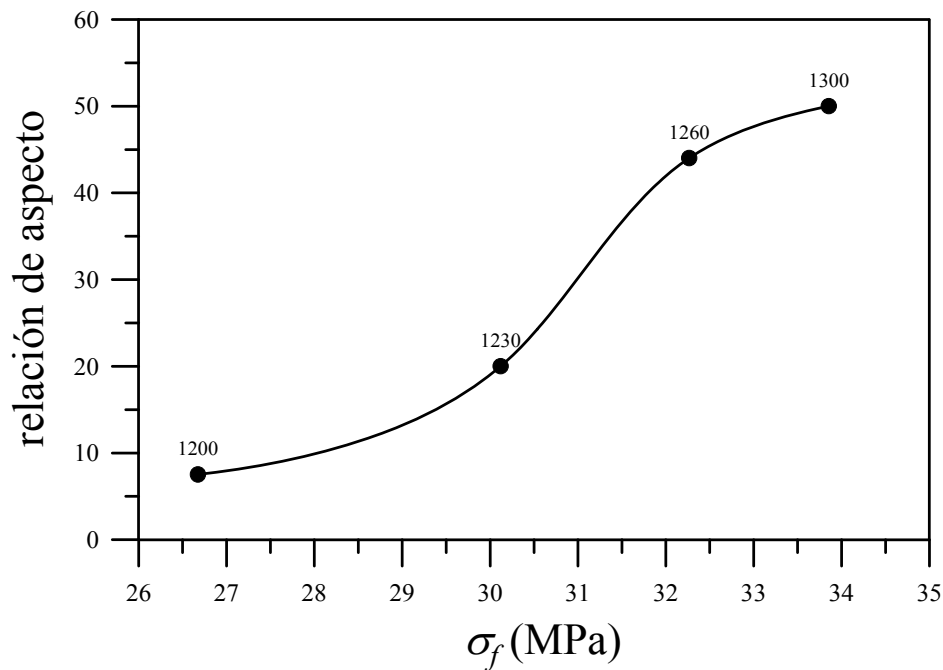


Figura 73. Variación de la resistencia a flexión, σ_f , del gres porcelánico en función de la relación de aspecto de las agujas de mullita formadas.

Se puede concluir, por tanto, a la vista de los resultados mostrados en las Figuras 72 y 73, que la porosidad abierta, el porcentaje de mullita y la morfología de las agujas de mullita secundaria son los factores determinantes de la resistencia a flexión de piezas de gres porcelánico. Es de destacar que aunque la influencia de los dos primeros ha sido anteriormente referenciada en investigaciones de porcelanas triaxiales, no se tiene constancia de que la importancia que la relación de aspecto de los cristales de mullita tiene sobre las propiedades mecánicas de este tipo de materiales, se haya demostrado con anterioridad a esta investigación.

Las Figuras 74 y 75 muestran la variación del módulo de elasticidad y la microdureza Vickers con diferentes propiedades de las piezas de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C. Debido a que las muestras cocidas a 1250°, 1260° y 1270°C tienen valores de E y H_v muy similares, en las representaciones se produce un solapamiento de puntos a estas temperaturas, por lo que se ha seleccionado la temperatura de 1260°C para trazar las curvas. Las Figuras 76 y 77 presentan la variación de dichas propiedades con el porcentaje de las diferentes fases determinado mediante análisis Rietveld.

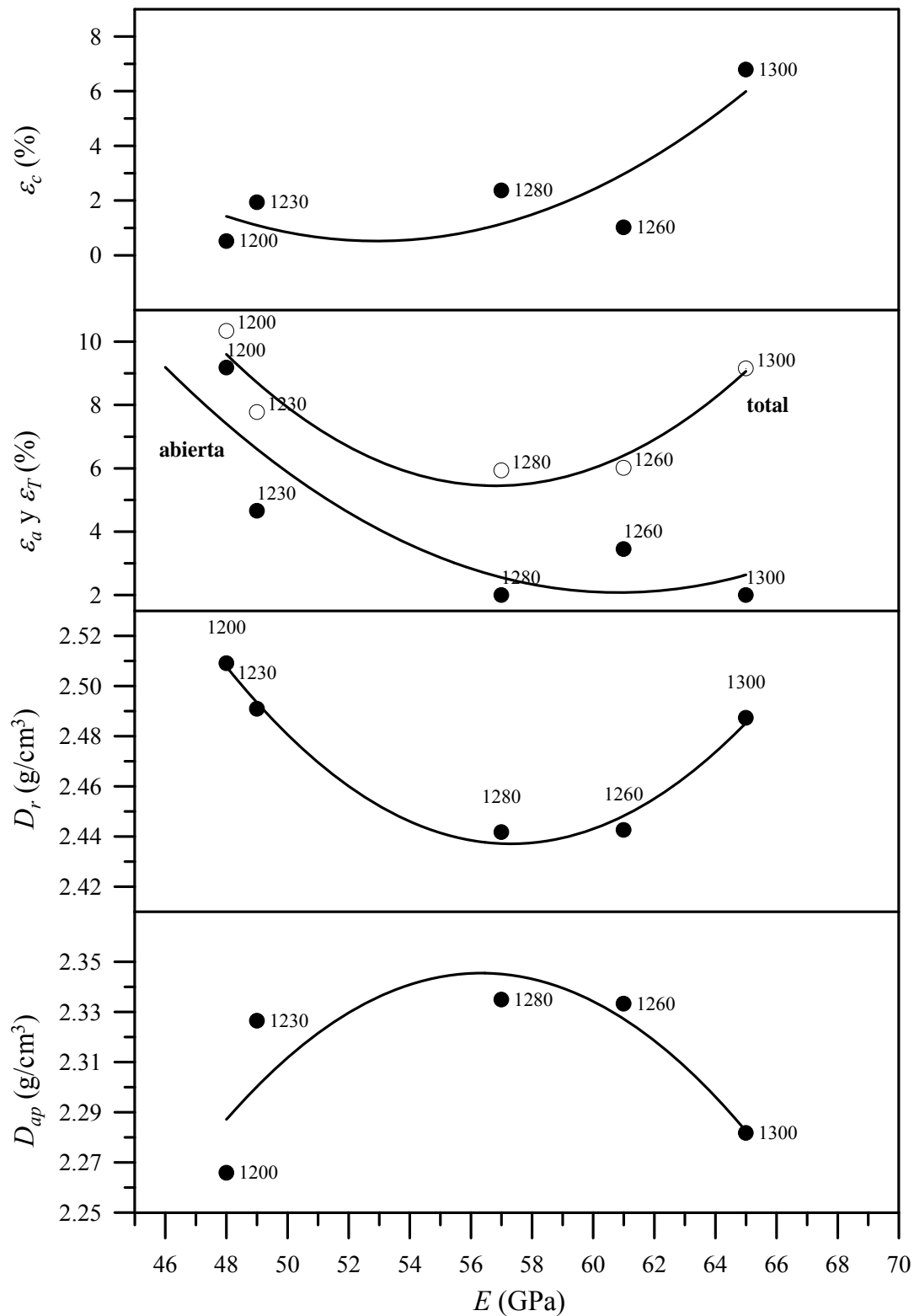


Figura 74. Variación del módulo de elasticidad en función de las diferentes propiedades que presentan las muestras de gres porcelánico cocidas a diferente temperatura.

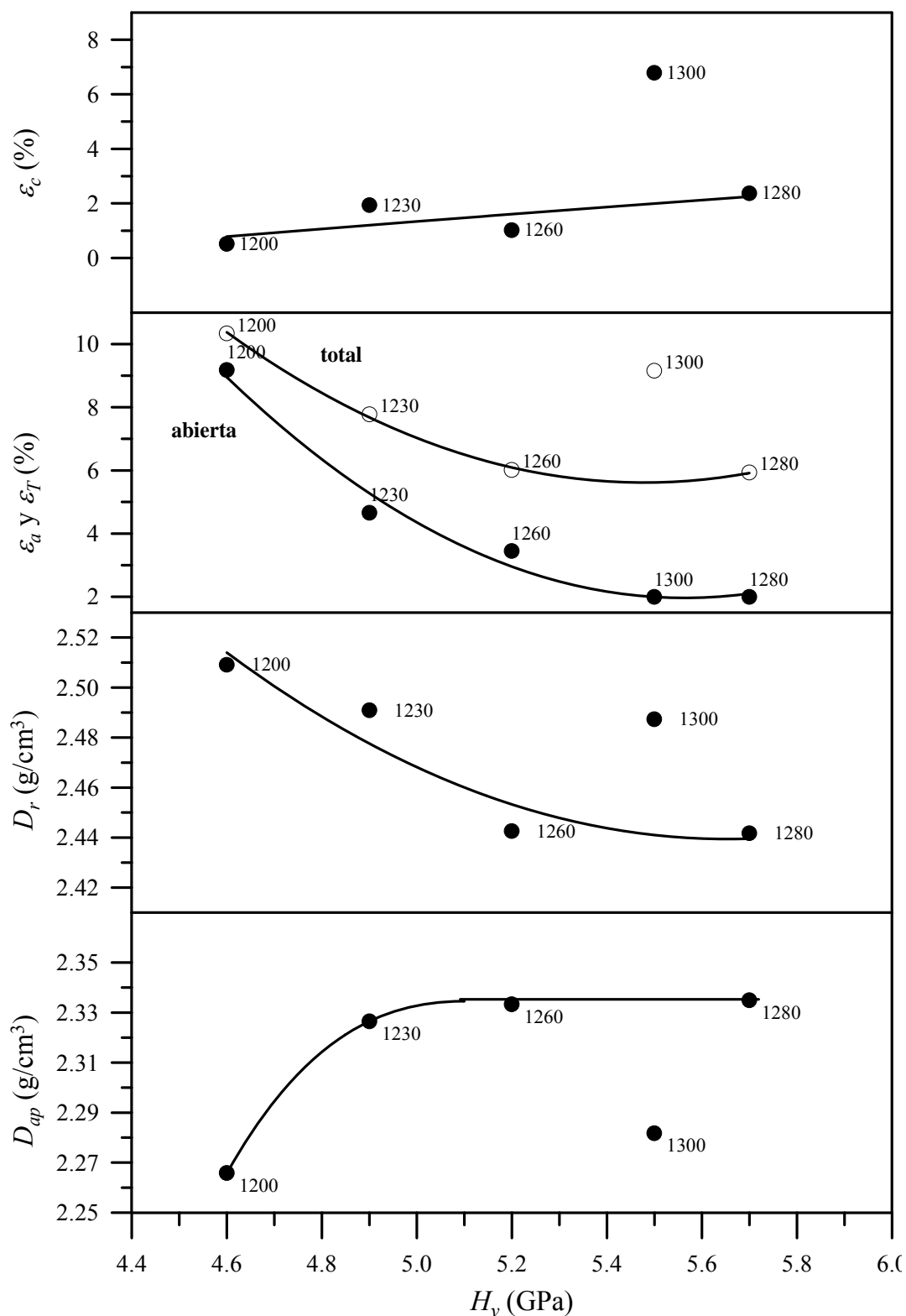


Figura 75. Variación de la microdureza Vickers en función de las diferentes propiedades que presentan las muestras de gres porcelánico cocidas a diferente temperatura

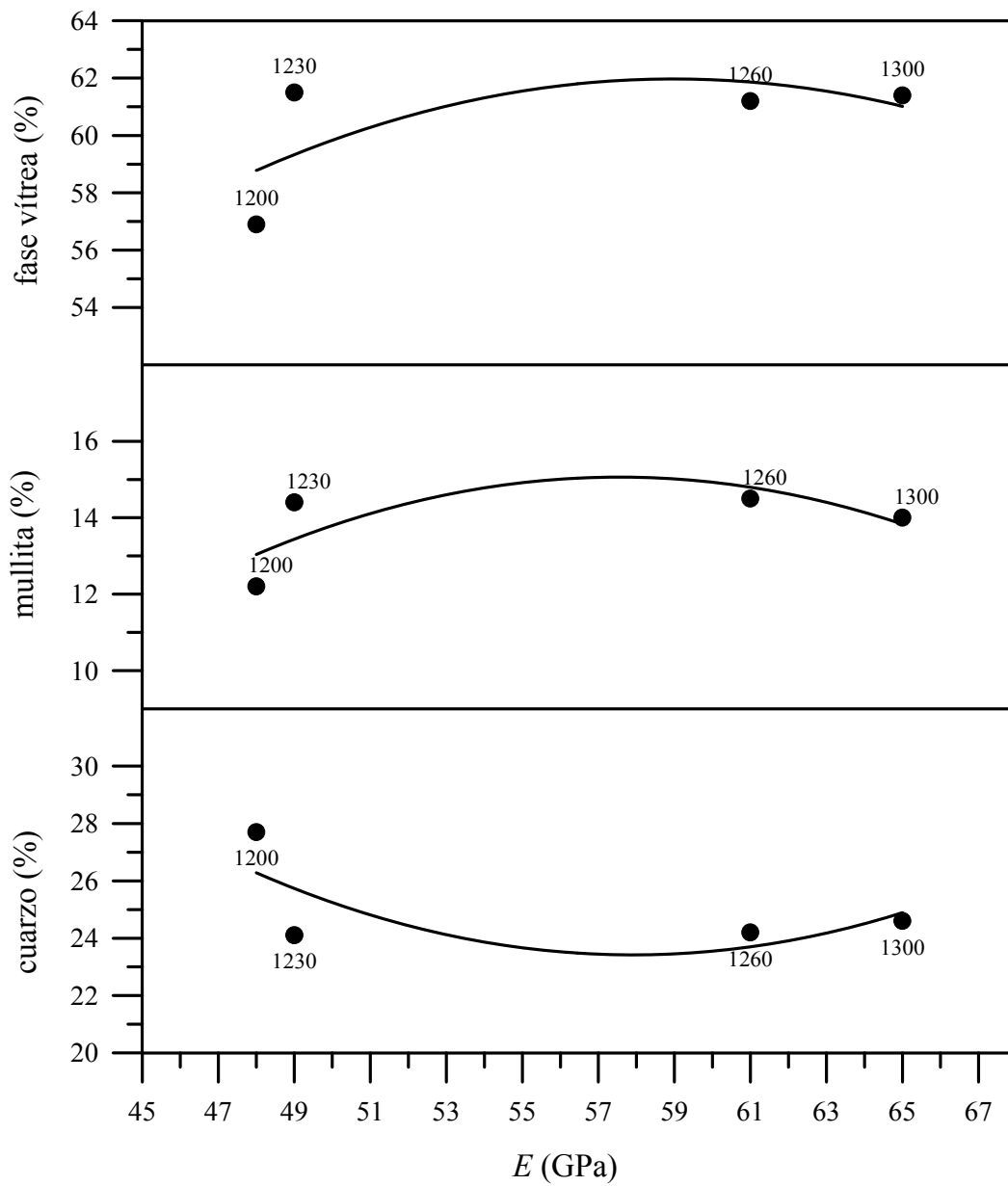


Figura 76. Variación del módulo de elasticidad en función de los porcentaje de cuarzo, mullita y fase vítrea, obtenidos en el análisis por el método Rietveld, en muestras de gres porcelánico cocidas a diferente temperatura.

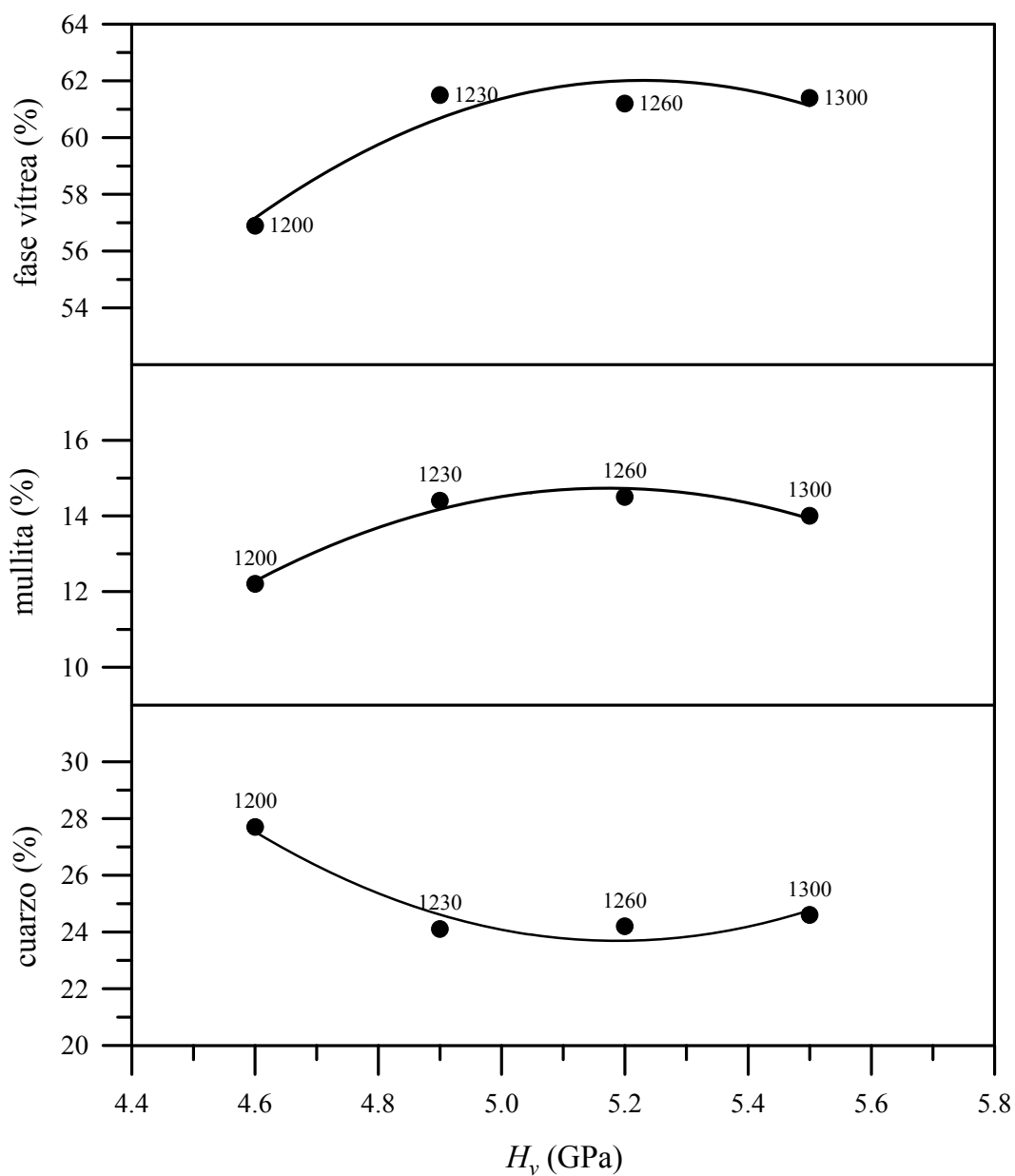


Figura 77. Variación de la microdureza Vickers en función de los porcentaje de cuarzo, mullita y fase vítrea, obtenidos en el análisis por el método Rietveld, en muestras de gres porcelánico cocidas a diferente temperatura.

Se observa que el comportamiento de todas las curvas es similar al observado en el estudio de resistencia a flexión, indicando, por tanto, que estas propiedades están relacionadas y que los factores responsables del aumento de σ_f gobiernan también al resto de propiedades mecánicas. Es de destacar el hecho de que la pieza cocida a 1300°C es la que muestra un valor más elevado de E , a la vez que es la que presenta un valor mayor de porosidad cerrada, lo que parece estar en desacuerdo con la idea de que el módulo de elasticidad es directamente proporcional a la porosidad. Este resultado puede explicarse si se tiene en cuenta la relación de aspecto de las agujas de mullita tipo III, que a 1300°C han alcanzado una longitud considerable y ocupan el interior de los poros, dando lugar a un reforzamiento de la muestra.

Finalmente, en la Tabla XIII se aprecia que la tenacidad de fractura de muestras de gres porcelánico cocidas en el intervalo de temperatura 1200°-1300°C se mantiene constante, con un valor medio de $\sim 1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, con independencia de la temperatura y por tanto del resto de propiedades del material.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha seleccionado una mezcla compuesta por 50% de arcilla caolinítica, 40% de feldespato y 10% de arena de cuarzo como composición representativa de baldosa comercial de gres porcelánico producida mediante un proceso de monococción rápida. A continuación se detallan las conclusiones alcanzadas en esta investigación conforme a los objetivos descritos en el apartado II.

Objetivo 1 desarrollado en la publicación “J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero. Effect of firing temperature on sintering porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, 34 (2008) 1867-1873”.

- Todas las piezas muestran una buena sinterización después de la cocción en el intervalo 1200°-1300°C. Las muestras cocidas son homogéneas y libres de defectos tales como agujeros, burbujas o grietas.
- Las determinaciones de la contracción lineal, absorción de agua y porosidad muestran que el proceso de sinterización en muestras de gres porcelánico no procede exactamente mediante un mecanismo de fase líquida viscosa.
- La porosidad cerrada comienza a aumentar antes de que la porosidad abierta desaparece totalmente. Este comportamiento es debido tanto a la cristalización de la mullita como a la disolución del cuarzo, que origina un incremento en la viscosidad de la fase líquida.
- La temperatura de cocción óptima se alcanza en el intervalo 1260°-1280°C, cuando la porosidad abierta alcanza un valor mínimo y simultáneamente, la contracción lineal es máxima. La cocción por encima del intervalo de vitrificación resulta en una caída drástica de las propiedades físicas debido a la expulsión forzada de los gases atrapados, resultando en grietas e hinchamiento de las piezas.
- Los difractogramas de rayos-X de las muestras cocidas en el intervalo de temperatura de

cocción óptima muestran que las muestras están compuestas por cuarzo, mullita y fase vítrea.

- Las observaciones por MEB en la fractura de muestras cocidas presentan la microestructura típica del gres porcelánico, consistente de granos de cuarzo unidos por una matriz densa compuesta por fase vítrea y cristales de mullita primaria y secundaria.
- La resistencia a flexión media de muestras cocidas en el intervalo de 1260°-1280°C es 34 ± 2 MPa, lo cual está de acuerdo con el valor >35 MPa prescrito para gres porcelánico. Los valores de la microdureza (5,4 GPa), módulo de Young (72 GPa) y coeficiente de dilatación lineal ($67 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) son comparables a los mostrados por las piezas de gres porcelánico comerciales.

Objetivo 2 desarrollado en la publicación “M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 1647-1652”

- La temperatura de cristalización de mullita en la pasta de gres porcelánico de composición P es aproximadamente 985°C.
- La energía de activación en la cristalización de mullita en gres porcelánico, calculada mediante tratamientos isotérmicos (método de Ligeró) y no-isotérmicos (método Kissinger), es 599 y 622 kJmol⁻¹, respectivamente.
- Los valores de los parámetros de morfología de crecimiento n y m son ambos aproximadamente 1,5 indicando que el mecanismo dominante en la cristalización de mullita es nucleación en volumen con un crecimiento tridimensional de cristales con morfología poliédrica, controlado por difusión a partir de un número de núcleos constante.
- El valor del factor de frecuencia, k_0 es igual a $8,21 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$

Objetivo 3 desarrollado en la publicación “Jorge Martín-Márquez, Ángeles G. de la Torre, Miguel A. G. Aranda, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero, Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 1, 229-234”

- Los constituyentes fundentes (albita, microclima y moscovita) comienzan a descomponerse a bajas temperaturas (en el intervalo 400-800°C) y están totalmente disueltos por encima de 1200°C.
- Las partículas de cuarzo comienzan a disolverse en la fase vítrea formada a aproximadamente 1230°C.
- Como resultado de los puntos anteriores, la fase amorfa aumentando continuamente en el intervalo de temperatura estudiado.
- La formación de mullita es detectada a partir de 1000°C, aumentando su proporción hasta 1230°C. A mayores temperaturas, el porcentaje de mullita permanece constante.
- La composición mineralógica de las muestras de gres porcelánico cocidas en el intervalo de 1230-1240°C es aproximadamente 61% de fase vítrea, 24% de cuarzo y 14% de mullita.
- A causa del proceso de monococción, el porcentaje de mullita formado es de aproximadamente el 72% de la cantidad máxima de mullita que podría ser formada durante la cocción suponiendo que toda la arcilla caolinítica contenida en la pasta de gres porcelánico se transforma en mullita.
- Por la misma razón, los valores del Índice de Formación de Mullita, IMF, obtenidos a temperatura de cocción superior a 1230°C son aproximadamente de 0,48, indicando que solo cristaliza la mitad de la mullita que potencialmente puede ser formada a partir de las materias primas.

Objetivo 4 desarrollado en la publicación “Jorge Martín-Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero, Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 7, 1599-1607”

- La mullita primaria Tipo I, compuesta por pequeños cristales en forma de escamas (0,2-0,6 μm de largo y 0,2 μm de ancho), se desarrolla en el intervalo 1200°-1400°C. La proporción de cristales Tipo I decrece con la temperatura de cocción y simultáneamente, el tamaño de los cristales aumenta, alcanzando una relación de aspecto de 3:1 a 1400°C, que es el límite de relación de aspecto entre los cristales Tipo I y II.
- La mullita primaria Tipo II se forma en el intervalo 1200°-1400°C y consiste en cristales con morfología de agujas. Las temperaturas de cocción más altas dan lugar a un aumento tanto en el número como en la longitud de los cristales, y la relación de aspecto aumenta de un valor mínimo de 5:1 a 1200°C a un valor máximo de 20:1 en el intervalo 1260°-1400°C.
- Los cristales de mullita Tipo III, derivados de una matriz cerámica de baja viscosidad, se desarrollan en el intervalo 1250°-1400°C. Al igual que en el Tipo II, la proporción y la longitud de los cristales Tipo III aumentan con la temperatura, dando lugar un aumento de su relación de aspecto desde 33:1 a 1250°C a un valor de 50:1 en el intervalo 1300°-1400°C.
- El ordenamiento espacial de los cristales de mullita Tipo I y Tipo II sugiere que los cristales de mullita primaria formados en la superficie externa de aglomerados de arcilla pura podrían crecer y transformarse en cristales de mullita secundaria si estos están cerca de una región de baja viscosidad.
- En el intervalo 1250°-1280°C se observan clusters o empaquetamientos de fibras de mullita Tipo III.

Objetivo 5 desarrollado en la publicación “Jorge Martín Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero, Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 3063-3069”.

- La resistencia a flexión es independiente de la porosidad cerrada, pero sí depende de la porosidad abierta de la muestra.
- Los resultados son consistentes con la hipótesis de reforzamiento por cristales de mullita, ya que un mayor contenido en mullita resulta en un aumento en la resistencia a la flexión. Asimismo, los resultados contradicen la hipótesis del reforzamiento de la matriz por dispersión de partículas de cuarzo.
- La resistencia a flexión está directamente asociada a la relación de aspecto mostrada por las agujas de mullita secundaria. Un aumento en la relación de aspecto de estas agujas da lugar a un aumento de la resistencia a flexión, que alcanza valores máximos cuando las agujas de mullita se unen formando clusters.
- La microdureza Vickers y el módulo de Young muestran un comportamiento similar a las curvas de resistencia a flexión, indicando que estas propiedades están gobernadas por los mismos factores.
- La tenacidad de fractura es independiente de la temperatura de cocción y, por consiguiente, de las propiedades físicas y características microestructurales de las piezas cocidas.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. L. Barbieri, L. Bonfatti, A.M Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini , D. Settembre Blundo, Relationship between microstructure and mechanical properties in fully vitrified stoneware, *Ceramics: Charting the Future, Techna. Srl.* (1995) 99-105.
2. J. Ma. Rincón, M. Romero, Fiebre por el porcelánico. El material más destacado en los comienzos de este siglo XXI, Extra *QUALICER 2002* del diario EL MUNDO de Castellón, lunes 4 de marzo de 2002.
3. Asociación española de fabricantes de pavimentos cerámicos (ASCER), <http://www.ascer.com>.
4. E. Rosenthal, Pottery and ceramics, Penguin Books, Middlesex, U.K (1949) 226-254.
5. E. Calderón, El secreto de la porcelana, Roca Editorial de Libros (2007).
6. J. Espinosa, D. Álvarez, S. de Aza, F. Morales, Pastas de cordierita y de cordierita-mullita obtenidas a partir de arcillas sericíticas, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 18 (1979) 3, 149-155.
7. A.García Verduch, J. M^a. Gracia, Microestructura de una porcelana triaxial, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 6 (1967) 1, 43-48.
8. Y. Iqbal, E. J. Lee, Fired Porcelain Microstructures Revisited, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 3584-90.
9. Y. Iqbal, E. J. Lee Microstructural evolution in triaxial porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 3121-27.
10. D. Settembre, Gresificación y microestructura en pastas de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 246 (1998) 11-18.
11. Guía de la Baldosa Cerámica, Instituto Valenciano de la Edificación, 4^a Edición (2003), Valencia.
12. F. G. Llorens, Materias primas para la fabricación de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 286 (2000) 908-913.
13. W. A. Deer, R.A. Howie and J. Zussman, Rock forming minerals, 2nd ed., Longman Group, Ltd., Essex, UK (1992)

14. F. G. Llorens, Materias primas fundentes para la fabricación de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 254 (1999) 21-26.
15. F. Singer, S.S. Singer, Industrial Ceramics, Chapman and Hall, London, U.K (1963).
16. E. G. Huertos, J. E. de los Monteros, El caolín en España, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid (1974)
17. G. Biffi, Il gres porcellanato, Faenza Editrice, Faenza (1997).
18. T. Manfredini, M. Romagnoli, J. Ma. Rincón, Porcelainized stoneware: architectural, processing and physico/mechanical properties, *Mater. Construcc.*, 46 (1996) 107-118, 242- 243.
19. A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh, Kaolinite mullite reaction-series - the development, significance of a binary aluminosilicate phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 1401-1406.
20. G. W. Brindley, M. Nakahira, Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 (1957) 10, 346-350
21. H. B. Johnson, F. Kessler, Kaolinite dehydroxylation kinetics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 4, 199-204.
22. G. W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 7, 311-314.
23. G. W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 7, 314-318.
24. H. Schneider, K. Okada, J. Pask, Mullite and mullite ceramics, Wiley, New York, (1994).
25. N. L. Bowen, J.W. Greig, The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 7 (1924) 242-254.
26. G. W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: III, the high-temperature phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 7, 319-323.
27. K. Okada, N. Otsuka, J. Osaka, Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 10, c-251-c-253.

28. B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. A. Aksay, Spinel phase formation during 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 11, 837-842.
29. M. Dondi, G. Ercolani, C. Melandri, C. Mingazzini, M. Marsigli, The chemical composition of porcelain stoneware tiles, its influence on microstructural, mechanical properties, *Interceram*, 48 (1999) 75-83.
30. A. Brusa, Características, prestaciones, tecnología de producción de pavimento gresificado, no esmaltado, con efecto granito (gres porcelánico), *Técnica Cerámica*, 159 (1987) 562-573.
31. D. Gardini, Gres fino porcelánico, *Cerámica Información*, 153 (1990) 12-18.
32. G. Olivieri, Un decennio di sviluppo del gres porcellanato, *Ceramica Informazione*, 28 (1993) 523-526.
33. C. Casolari, Memoria técnica sobre el gres porcelánico, *Cerámica Información*, 246 (1998) 27-32.
34. R. Baquero, El gres porcelánico: Tecnología de producción, *Técnica Cerámica*, 270 (1999) 70-73.
35. ITACA, Diez reflexiones sobre el gres porcelánico, *Cerámica Información*, 254 (1999) 43-55.
36. P. Burzacchini, Porcelain tile, its history and development, *Ceramics World Review*, 37 (2000) 96-103.
37. G. Biffi, El mercado del gres porcelánico en Europa: Desarrollos y perspectivas, *Cerámica Información*, 251 (1999) 69-76.
38. F. Corma, Tendencias del gres porcelánico, *Técnica Cerámica*, 270 (1999) 186-189.
39. F. Corma, Gres porcelánico en España. Previsiones, *Cerámica Información*, 268 (2000) 55-56.
40. G. Savorani, G. Biffi, ¿Por qué producir gres porcelánico?: Factores económicos, de mercado, *Cerámica Información*, 276 (2001) 53-60.
41. P. Grosjean, Talc: An auxiliary flux for fine porcelain stoneware tiles, *Industrial Ceramics*, 16 (1996) 2, 94-98.

42. L. Sánchez-Muñoz, I. Nebot-Díaz, J. B. Carda, F. Tuduri, A. Gracia, E. Cerisuelo, Obtención de soportes cerámicos de baja porosidad a partir de materias primas nacionales, *Cerámica Información*, 272 (2001) 48-54.
43. E. Sánchez, M. J. Orts, J. García-Ten, V. Cantavella, Porcelain tile composition effect on phase formation and end products, *American Ceramic Society Bulletin*, 80 (2001) 6, 43-49.
44. A. Cappi, J. Previde Massara, V. Venturi, Ventajas de la micronización en el empleo de feldspatos en las mezclas de porcelánico, *Ceramica Información*, 271 (2001) 53-62.
45. G. Mauro, Nuove miscele di fondenti per il gres porcellanato, *Ceramica Informazione*, 389 (1999) 482-487.
46. S. Lai, Nuove proposte di miscele di materie prime per il gres porcellanato, *Ceramica Informazione*, 402 (2000) 976-979.
47. A. Chatterjee, S. Chitwadgi, M. Kulkarni, A.K. Kaviraj, Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados, *Cerâmica Industrial*, 6 (2001) 23-26.
48. G. Bedoni, C. Carbonchi, P. Danasino, Comportamiento durante la cocción de las pastas de gres porcelánico frente a la relación Na/K, *Cerámica Información*, 272 (2001) 61-66.
49. J. Peñalver, M. D. Llanes, I. Nebot-Díaz, M. Irún, J. B. Carda, Desarrollo de soportes de gres porcelánico de pasta roja con materias primas totalmente nacionales, esmaltado y dando lugar a productos de altas prestaciones técnicas, *Cerámica Información*, 267 (2000) 95-115.
50. C. Viola, B. Tabakovic, Porcellanato o porcellana? Evoluzione ed ottimizzazioni nella tecnologia ceramica del pavimento ad alta sinterizzazione, *Ceramica Informazione*, 336 (1994) 171-175.
51. Anónimo, Automatic cutting plant for single-firing, porcelain stoneware, *Industrial Ceramics*, 16 (1996) 3, 211.
52. Anónimo, Satining line for sleek, structured surfaces in porcelain stoneware, *Tecnema, Industrial Ceramics*, 18 (1998) 1, 51.

53. A. Brusa, Porcelain stoneware: evolution of production plants and devices, *International Ceramics Journal*, october (1999) 73-82.
54. A. Cappi, J. Previde Massara, V. Venturi, Ventajas de la micronización en el empleo de feldespatos en las mezclas de porcelánico, *Cerámica Información*, 271 (2001) 53-62.
55. F. Negre, E. Sanchez, J. Garcia, et al, Evaluating lamination in porcelain tile - I, measurement, *American Ceramic Society Bulletin*, 77 (1998) 1, 63-68.
56. E. Sánchez, F. Ginés, J. García, C. Feliú, Evaluating lamination in porcelain tile. Part II: Pressing cycle, powder characteristics, *American Ceramic Society Bulletin*, 77 (1998) 4, 81-85.
57. Anónimo, Surface finishing line for porcelain stoneware from Tecnema, *Industrial ceramics*, 18 (1998) 2, 120 -121.
58. J. Portoles, J. Sanchez, C. Soler, D. Redondo, Decoration of natural porcelain stoneware with organometalic applications, *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica, Vidrio*, 39 (2000) 1, 63-73.
59. L. Esposito, A. Tucci, Porcelain stoneare tile surfaces, *American Ceramic Society Bulletin*, 79 (2000) 5, 59-63.
60. M. J. Orts, E. Sanchez, J. Garcia-Ten, et al, Porcelain tile behaviour during polishing, *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica, Vidrio*, 40 (2001) 6, 447-455.
61. M.J. Orts, A. Escardino, J.L. Amorós, F. Negre, Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles, *Applied Clay Science*, 8 (1993) 193-205.
62. T. Manfredini, G. C. Pellacani, M. Romagnoli, L. Pennisi, Porcelainized stoneware tile, *American Ceramics Society Bulletin*, 74 (1995) 5, 76-79.
63. L. Lucarelli, V. Venturi, The mercury porosimeter: Use in structural investigations of porcelain stoneware tile, *Industrial Ceramics*, 17 (1997) 2, 74-77.
64. S. Campani, R. Giberti, Le piastrelle di grès porcellanato: caratteristiche delle polveri e microstruttura, *Ceramurgia*, 3 (1999) 161-167.
65. L. Barbieri, L. Bonfatti, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, D. Settembre Blundo, Relationship between microstructure and mechanical properties in fully vitrified stoneware, *Ceramics: Charting the Future*, P. Vicencini Techna Srl., (1995) 99-105.

66. L. Barbieri, L. Bonfatti, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, D. Settembre Blundo, Correlazioni fra proprietà microstrutturali e meccaniche nel gres porcellanato, *Ceramurgia*, 4 (1995) 187-189.
67. D. Settembre, Gresificación, microestructura en pastas de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 246 (1998) 11-18.
68. S. Campani, R. Giberti, Le piastrelle di grès porcellanato: caratteristiche delle polveri e microstruttura, *Ceramurgia*, 3 (1999) 161-167.
69. C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, V. Cannillo, M. Romagnoli, T. Manfredini, Micromechanics principles applied to fracture propagation in porcelain stoneware tiles, *Ceram. Eng. Proc.*, 22 (2001) 2, 191-199.
70. C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G. C. Pellacani, V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 6, 785-793.
71. M. Dondi, B. Fabbri, T. Manfredini, G. C. Pellacani, Microstructure and mechanical properties of porcelainized stoneware tiles, *Euro Ceramics IV*, 11 (1994) 319-326.
72. M. Dondi, G. Ercolani, C. Melandri, C. Mingazzini, M. Marsigli, The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties, *Interceram*, 48 (1999) 2, 75-83.
73. E. Sánchez, Technical considerations on porcelain tile products, their manufacturing, Part I, *Interceram*, 52 (2003) 1, 6-16.
74. E. Sánchez, Technical considerations on porcelain tile products, their manufacturing, Part II, *Interceram*, 52 (2003) 3, 132-139.
75. A. P. M. Menegazzo, J. O. A. Paschoal, A. M. Andrade, O. Gouvêa, J. C. Carvalho, Evaluación de las propiedades técnicas del gres porcelánico, granito, *Cerámica Información*, 296 (2003) 65-79.
76. E. Sanchez, J. Garcia-Ten, V. Sanz, A. Moreno, Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceramics International*, 36 (2010) 3, 831-845.

77. G.P. Bertolotti, Ricerche Minerarie, el gres porcelánico: extracción minera y desarrollo de nuevos productos en base a la demanda del mercado, *Cerámica Información*, 293 (2003) 59-65.
78. S. di Primio, A. Magnani, Una nueva propuesta para el gres porcelánico técnico, *Cerámica Información*, 301 (2003) 75-78.
79. R. Riveriti, A. Ischia, F. Ginés, M. A. Peiró, Nueva materia prima para la composición de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 290 (2002) 85-92.
80. M.F. Abadir, E.H. Sallam, I.M. Bakr, Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials, *Ceramics International*, 28 (2002) 3, 303-310.
81. J. F. M. Motta, J. M. Coelho, M. C. Junior, A. Zanardo, L. C. Tanno, Raw materials for porcelainized stoneware tiles ceramic bodies in Brazil, *Tile & Brick Int.*, 18 (2002) 6, 358-363.
82. R. Hevia, A. Inocencio, E. Barrachina, J. Gómez, C. Gil, J. B. Carda, Fabricación de gres porcelánico con materias primas seleccionadas de la República Argentina, *Cerámica Información*, 328 (2006) 84-89.
83. M. D. Notari, J. Llop, I. Nebot E. Barrachina, S. Ferrer, J. B. Carda, Estudio y caracterización de materias primas para la formulación de pastas cerámicas de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 356 (2008) 45-61.
84. F. Andreola, C. Siligardi, T. Manfredini, C. Carbonchi, Rheological behavior and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites, *Ceramics International*, 35 (2009) 3, 1159-1164.
85. O. Yavuz, K. Kayaci, A. S. Kucuker, S. Ozdamar, M. Uzun, G. Yanik, M. Tarcan, A. Kara, Characterization of underclays from Agacli-Kemberburgaz region of Istanbul/Turkey and their evaluation for porcelain tile production, *Industrial Ceramics*, 31 (2011) 3, 183-191.
86. A. Bertoni, M. Reginelli, A. Rovini, D. Settembre Blundo, E. Travesari, Efectos de la variación de sodio y de potasio sobre las propiedades de las pastas de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 304 (2004) 52-60.
87. R. de Gennaro, M. Dondi, P. Cappelletti, G. Cerri, M. de Gennaro, G. Guarini, A. Langella, L. Parlato, C. Zanelli, Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing, *Microporous, Mesoporous Materials*, 105 (2007) 3, 273-78.

88. G. Cigdemir, A. Kara; F. Kara, Effect of earth alkaline oxides on firing behaviour of porcelain stoneware, *Industrial Ceramics*, 30 (2010), 3, 177-186.
89. M. Dondi, V. Biasini, G. Guarini, M. Raimondo, A. Argnani, S. di Primio, The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles., Euro Ceramics VII, *Key Engineering Materials*., Vol. 206-2 (2002) 1-3, 1795-98.
90. L. Esposito, A. Salem, A. Tucci, A. Gualtieri, S. H. Jazayeri, The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramics International*, 31 (2005) 2, 233-40.
91. S. H. Jazayeri, A. Salem, G. Timellini, E. Rastelli, A. Albertazzi, Influence of nepheline syenite and milling time on the rheological properties of a porcelain stoneware tile slip, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, Vidrio*, 42 (2003) 4, 209-13.
92. S. H. Jazayeri, A. Salem, G. Timellini, E. Rastelli, Influence of nepheline syenite on rheological properties of porcelain stoneware slip, Euro Ceramics VIII, *Key Engineering Materials*, 264-268 (2004) 1-3, 1629-32.
93. A. Salem, S.H. Jazayeri, A. Rastelli, New rheological model for the flow curve of porcelain stoneware slips containing nepheline syenite, *Journal of Ceramic Processing Research*, 11 (2010) 1, 74-81.
94. S. Ferrari, E. A.F. Gualieri, A. Tucci, A. Csebi, J. Biber, Posibilidad de empleo de las illitas de Füzeradvány (Hungría) en pastas de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 323 (2005) 70-78.
95. S. Ferrari, A. F. Gualtieri, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Applied Clay Science*, 32 (2006) 1-2, 73-81.
96. K. Galos, Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles, *Ceramics International*, 37 (2011) 851–861.
97. G. Krzysztow, Composition, ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland, *Applied Clay Science*, 51 (2011) 74–85.
98. J. Llop, M. D. Notari, E. Barrachina, I. Nebot, I. Núñez, J. B. Carda, Tratamientos en arcillas con vistas a mejorar sus coordenadas cromáticas para el proceso de fabricación de gres porcelánico, *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 49 (2010) 6, 413-422.

99. G. Biffi, S. Giannerini, La evolución de la maquinaria en las líneas de producción del gres porcelánico, *Cerámica Información*, 300 (2003) 96-105.
100. A. S. Kucuker, A. Kara, K. Kayaci, S. Gerl, Cost Effective Slurry Preparation in Porcelain Tile Production, *CFI-Ceramic Forum International*, 86 (2009) 1, E50-+.
101. A. Albertazzi, L. Esposito, E. Rastelli, F. Bierre, D. Gomez, A. Tebaldi, Evaluación del comportamiento de aditivos modificados lignosulfonato sódico como reforzante de las propiedades de revestimientos porcelánicos, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, V. 49, (2010) 4, 265-270.0
102. R. Mondragon, J. C. Jarque, J. E. Julia, L. Hernández, A. Barba, Effect of slurry properties, operational conditions on the structure and properties of porcelain tile granules dried in an acoustic levitator, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 1, 59-70.
103. H. Celik, Effect of spray-dried powder granularity on porcelain tile properties, *Journal of Ceramic Processing research*, 12 (2011) 4, 483-487.
104. F. G. Melchiades, M. T. Daros, A. O. Boschi, Porcelain tiles by the dry route, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, V. 49 (2010) 4, 221-226.
105. F. G. Melchiades, A. O. Boschi, Study of the feasibility of producing porcelain tiles by the dry route, *CFI-Ceramic Forum International*, 87 (2010) 1-2, 43-49.
106. F. G. Melchiades, L. R. dos Santos, S. Nastri, A. O. Boschi, Alternatives in the body composition of porcelain tiles produced by the dry route, *CFI-Ceramic Forum International*, 89 (2012) 1, E39-E43.
107. Z. Shu, J. Zhou, Y. X. Wang, A novel approach of preparing press-powders for cleaner production of ceramic tiles, *J. Clean. Prod.*, 18 (2010) 1045–1051.
108. Z. Shu, J. Garcia-Ten, E. Monfort, J. L. Amoros, J. Zhou, Y. X. Wang, Cleaner production of porcelain tile powders. Granule and green compact characterization, *Ceramics International*, 38 (2012) 517–526.
109. Z. Shu, J. Garcia-Ten, E. Monfort, J.L. Amoros, J. Zhou, Y.X. Wang, Cleaner production of porcelain tile powders. Fired compact properties, *Ceramics International*, 38 (2012) 1479–1487.

110. V. Cantavella, E. Sánchez, J. García-Ten, C. Feliu, J. Sánchez, C. Soler, J. Portolés, J. Sales, Tensiones residuales en piezas de gres porcelánico prensado en doble carga, *Cerámica Información*, 283 (2002) 166-177.
111. A. Bresciani, G. P. Graziani, C. Ricci, Nueva tecnología de producción de gres porcelánico esmaltado: Decoración en seco antes del prensado y corte en crudo, *Cerámica Información*, 293 (2003) 49-58.
112. R. Gamberini, A. Regattieri, Double pressing for porcelain stoneware tiles: an exploratory analysis, *Industrial Management & Data Systems*, 108 (2008) 8, 1081-1100.
113. J. Trpcevska, J. Briancin, L. Medvecky, K. Durisinova, Microstructure and porcelain stoneware properties, *Key Engineering Materials*, 223 (2002) 265-267.
114. V. Cantavella, E. Sanchez, M. J. Ibáñez, et al, Grinding work simulation in industrial porcelain tile polishing, *Key Engineering Materials*, 264-268 (2004) 1467-1470.
115. M. J. Ibáñez, J. García-Ten, M. J. Orts, V. Cantavella, J. Sánchez, C. Soler, J. Portolés, J. Sales, Empleo de un tribómetro pin on disk para el estudio del pulido del gres porcelánico, *Cerámica Información*, 293 (2003) 67-78.
116. I. M. Hutchings, K. Adachi, Y. Xu, E. Sánchez, M. J. Ibáñez, M. F. Quereda, Analysis and laboratory simulation of an industrial polishing process for porcelain ceramic, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 13, 3151-3156.
117. F. J. P. Sousa, J. C. Aurich, W. L. Weingaertner, O. E. Alarcon, Kinematics of a single abrasive particle during the industrial polishing process of porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 10, 3183-90.
118. F. J. Pinheiro Sousa, N. V. Junior, W. L. Weingaertner, O. E. Alarcon, Glossiness distribution over the surface of stoneware floor tiles due to the polishing process, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 24, 10124-10132.
119. A. M. Bernardin, D. Souza de Medeiros, H. G. Riella, Pyroplasticity in porcelain tiles, *Materials Science, Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure, Processing*, 427 (2006) 1-2, 316-319.
120. M. Raimondo, C. Zanelli, G. Guarini, M. Dondi, R. Fabbioni, T. Cortesi, Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles, *Ceramics International*, 35 (2009) 5, 1975-84.

121. V. Cantavella, J. Garcia-Ten, E. Sanchez, E. Bannier, J. Sanchez, C. Soler, Delayed curvatures in porcelain tiles – Analysis and measurement of influencing factors, *CFI-Ceramic Forum International*, 85 (2008) 6, E50-E58.
122. C. Zanelli, M. Raimongo, M. Dondi, G. Guarini, P. M. Tenorio Cavalcante, Mecanismos de sinterización de piezas de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 312 (2004) 57-66.
123. A. F. Gualtieri, Thermal behavior of the raw materials forming porcelain stoneware mixtures by combined optical and in-situ X-ray dilatometry, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 4, 1222-1231.
124. A. Salem, S. H. Jazayeri, E. Rastelli, G. Timellini, Kinetic model for isothermal sintering of porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *Thermochimica Acta*, 503 (2010) 1-7.
125. A. Salem, S.H. Jazayeri, A. Tucci, G. Timellini, Influence of firing temperature, soaking time on sintering of porcelain stoneware tiles, *CFI-Ceramic Forum International*, 80 (2003) 9, E66-E70.
126. Paganelli, D. Sighinolfi, Effect of Quartz Particle Size on Porcelain Stoneware Sintering by Means of Optical Dilatometry, *CFI-Ceramic Forum International*, 86 (2009) 3, E41-E45.
127. G. P. Souza, P. F. Messer, W. E. Lee, Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of Brazilian clay-based stoneware, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 6, 1993-2002.
128. A. de Noni, D. Hotza, V. C. Soler, E. S. Vilches, Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 13, 2463-2469.
129. A. de Noni Junior, D. Hotza, V. Cantavella Soler, E. Sanchez Vilches, Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 14, 2629-2637.
130. A. de Noni, D. Hotza, V. C. Soler, E. Sánchez Vilches, Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 6, 1039-1046.

131. C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi, The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition and evolution during sintering and physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 16-17, 3251-3260.
132. A. Salem, S. H. Jazayeri, E. Rastelli, G. Timellini, Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 3, 1240-46.
133. A. de Noni, D. Hotza, V. C. Soler, E. Sánchez Vilches, Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization, developed phases after firing, *Materials Science, Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure, Processing*, 527 (2010) 7-8, 1730-1735.
134. E. Suvaci, N. Tamsu, The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3071–3077.
135. C. Gil, M. C. Peiró, J. J. Gómez, L. Chiva, E. Cerisuelo, J. B. Carda, Estudio de la porosidad en soportes del gres porcelánico, *Cerámica Información*, 336 (2006) 53-56.
136. S. H. Jazayeri, A. Salem, G. Timellini, E. Rastelli, A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, Vidrio*, 46 (2007) 1, 1-6.
137. J. L. Amoros, M. J. Orts, J. Garcia-Ten, A. Gozalbo, E. Sanchez, Effect of the green porous texture on porcelain tile properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 5, 2295-2301.
138. H. J. Alves, F. G. Melchiades, A. O. Boschi, Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 6, 1259-1265.
139. H. J. Alves, F. G. Melchiades, A. O. Boschi, Spray-dried powder granulometry: Influence on the porous microstructure of polished porcelain tile, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 49 (2010) 4, 239-246
140. H. J. Alves, F. B. Minussi, F. G. Melchiades, A. O. Boschi, Characteristics of pores responsible for staining of polished porcelain tile, *Industrial Ceramics*, 31 (2011) 1, 21-26.

-
141. E. Sánchez, J. García-Ten, M. J. Ibáñez, C. Feliu, J. Sánchez, J. Portolés, Estudio comparativo de propiedades de piezas de gres porcelánico pulido, *Cerámica Información*, 314 (2004) 56-66.
 142. A. de Noni, D. Hotza, V. C. Soler, E. Sánchez Vilches, Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress, *Materials Science, Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure, Processing*, 527 (2010) 7-8, 1736-1743.
 143. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, E. R. Rocha, The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware, *Ceramics International*, 30 (2004) 6, 953-963.
 144. I. M. Hutchings, Y. Xu, E. Sánchez, M. J. Ibáñez, M. F. Quereda, Porcelain tile microstructure: implications for polishability, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 6, 1035-1042.
 145. L. Carbajal, F. Rubio-Marcos, M. A. Bengochea, J. F. Fernández, Properties related phase evolution in porcelain ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 13-15, 4065-4069.
 146. A. de Noni Jr, D. Hotza, V. Cantavella Soler, E. Sánchez Vilches, Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle, *Materials Science, Engineering*, 528 (2011) 3330-3336.
 147. A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, A. Piccinini, Wear resistance and stain resistance of porcelain stoneware tiles, *Key Engineering Materials*, 206 (2002) 1759-1762.
 148. L. Esposito, A. Tucci, E. Rastelli, C. Palmonari, S. Selli, Stain resistance of porcelain stoneware tile, *American Ceramic Society Bulletin*, 81 (2002) 10, 38-42.
 149. M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, E. R. Almendra, P. M. T. Cavalcante, Stain resistance of porcelain stoneware tiles: The influence of microstructure, *Key Engineering Materials*, 264-268 (2004) 1511-1514.
 150. M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, E. R. E. Almendra, P. M. T. Cavalcante, The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 4, 357-365.

151. V. Cannillo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Sola, A. Tucci, Effect of porosity on the elastic properties of porcelainized stoneware tiles by a multi-layered model, *Ceramics International*, 35 (2009) 1, 205-211.
152. H. J. Alves, M. R. Freitas, F. G. Melchiades, A. O. Boschi, Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 665–671.
153. A. P. Menegazzo, E. Quinteiro, J. C. Carvalho, A. M. Andrade, V. A. Silva, Estudio de la influencia de la adición de alúminas calcinadas a composiciones de gres porcelánico, *Cerámica Información*, 308 (2004) 73-83.
154. A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, E. Rambaldi, New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 2-3, 1875-1881.
155. C. Zanelli, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, I. Roncarati, Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tile, *Key Engineering Materials*, 264-268 (2004) 1491-1494.
156. L. Esposito, A. Tucci, D. Naldi, The reliability of polished porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 9, 1487-98.
157. M. Dondi, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, P. M. T. Cavalante, C. Zanelli Resistance to deep abrasion of porcelain stoneware tiles: Key factors, *Industrial Ceramics*, 25 (2005) 2, 71-78.
158. J. Garcia-Ten, A. Saburit, E. Bernardo, P. Colombo, Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents, *Journal of The European Ceramic Society*, 32 (2012) 4, 745-752.
159. E. Bernardo, M. de Lazzari, P. Colombo, A. S. Llaudis, F. J. Garcia-Ten, Lightweight Porcelain Stoneware by Engineered CeO₂ Addition, *Advanced Engineering Materials*, 12 (2010) 1-2, 65-70.
160. A. Escardino, J. L. Amoros, J. E. Enrique, Estudio de pastas de gres para pavimentos, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 20 (1981) 1, 17-24.
161. Powder Diffraction File Release 2000, Data Sets 1-50 plus 70-88 PDF, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>.

-
162. S. Surinach, M. D. Baro, M. T. Clavaguera, N. Clavaguera, Kinetic-study of isothermal and continuous heating crystallization in $\text{GeSe}_2\text{-GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ alloy glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (1983) 209-217.
163. R. A. Ligeró, J. Vasques, M. Casas-Ruiz, R. Jiménez Garay, A study of cristallization kinetics of some Cu-As-Te glasses, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991), 211-215.
164. N. P. Bansal, R. H. Doremus, A. J. Bruce, C. T. Moynihan, Kinetics of crystallization of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ glass by differential scanning calorimetry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 233-238.
165. C. S. Ray, W. Huang, D. E. Day, Crystallization kinetics of a lithia silica glass. Effect of sample characteristics, termal-analysis measurement techniques, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 60-66.
166. J. A. Augis, J. D. Bennet, Calculation of avrami parameters of heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method, *J. Therm. Anal.*, 13 (1978) 283-292.
167. K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui. Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 911-966.
168. K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry, *Phys. Chem. Glasses*, 20 (1979) 81-84.
169. K. Matusita, S. Sakka, Kinetic-study on crystallization of glass by differential thermal analysis. Criterion on application of Kissinger plot, *J. Non-Cryst Solids*, 38-39 (1980) 741-746.
170. L. E. Alexander, H. P. Klug, X-ray diffraction analysis of crystalline dusts, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 10, 886-894.
171. R. Jenkins, R. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley and sons, Inc. (1996).
172. J. Leroux, D. H. Lennox, K. Kay, Applications of X-ray diffraction analysis in the environmental field, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 740-743.
173. S. T. Smith, R. L. Snyder, W. E. Brownell, Quantitative phase analysis of Devonian shales by computer-controlled X-ray diffraction of spray dried samples, *Adv. X-ray Anal.*, 22 (1979) 181-191.

174. D. H. Lennox, Monochromatic diffraction absorption technique for direct quantitative X-ray analysis, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 767-772.
175. H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures, 2^a Edition, John Wiley, sons, New York.
176. H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear, magnetics structures, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
177. H. Toraya. Whole-powder-pattern fitting without refernce to a structural model: Appication to a X-ray-powder diffractometer data, *J. Appl. Cryst.*, 19 (1986) 440-447.
178. S. Hayashi, H. Toraya, Quantitative phase analysis of natural products using whole-powder-pattern decomposition, *Powder Diffr.*, 2 (1987) 73-77.
179. A. C. Larson, R. B. Von Dreele, los Alamos National Lab. Rep. No. LA-UR-86-748, Los Alamos. GSAS program, <http://public.lanl.gov:80/gsas/>.
180. J. Ma. Rincón, M. Romero, Aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido (MEB) y de la microsonda electrónica (MSE) a la caracterización de vidrios y materiales cerámicos tradicionales y avanzados, en: Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos-X, editorial Rueda - CSIC, Madrid (1996) 373-394.
181. J. M^a Fernández Navarro, El Vidrio, Ed. CSIC, SECV, 3^a edición, Madrid, 2003.
182. A. G. Evans, T. R. Wilshaw, Quasi-static solid particle damage in brittle solids. Observations, analysis and implications, *Acta Metall*, 24 (1976) 10, 939-956.
183. D. B. Marshall, N. Tatsuo, A. G. Evans, A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 10 (1982) c175-176.
184. W. E. Worral., Clay and Ceramic Raw Materials, 2nd edition, Elsevier Applied Science, London, New York, (1986).
185. J. M. Mesa López-Colmenar, Caolín y arcillas caoliníferas, en: Recursos Minerales de España, Eds. J. García Guinea, J. Martínez Frías, CSIC, 1992.
186. J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. Aza, Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite - mullite transformation, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 10, c418 –421.

-
187. A. G. Simakin, J. Ma. Rincón, Structural thermodynamic model of the melt in the system albite (NaAlSi₃O₈)- quartz (SiO₂) [Ab-Q], *Physics and Chemistry of Glasses*, 43 (2002) 4, 184-188.
188. Electron Microscopy in Mineralogy, Ed. H.R. Wenk, Springer-Verlag, New York (1976).
189. S. I. Warshaw, R. J. Seider, Comparison of strength of triaxial porcelain containing alumina and silica, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967) 7, 337-343.
190. W.D. Kingery, Introduction to ceramics, J. Wiley & Sons, New York, (1976) 490-500.
191. T. Tarvornpanich, G.P. Souza, W.E. Lee, Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components, Binary Mixtures of Clay, Flux, Quartz Filler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 7, 2264-71.
192. H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear, magnetics structures, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
193. E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, System SiO₂-Al₂O₃-K₂O; p.156 in Phase Diagrams for Ceramist, 1964. Edited by M.K. Reser. *American Ceramic Society*, Columbus, OH.
194. C. G. Bergeron, S.H. Risbud, Introduction to Phase Equilibria in Ceramics; p. 158., *American Ceramic Society*, Columbus, OH, 1984.
195. W. M. Carty, U. Senapati, Porcelain – raw materials, processing, phase evolution,, mechanical behaviour, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 1, 3-20.
196. A. Gislimberti, R. D. Maschio, M. P. Campolo, S. Primio, Porcelain stoneware. Correlation between chemical-physical properties of the raw materials and technological characteristics of the final product: Durability and mechanical strength, *Ceramica Acta*, 9 (1998) 4-5, 46-47.
197. E. Sánchez, J. García, A. Barba, C. Feliú, Effect of porcelain tile raw materials composition on pressing behaviour of the resulting spray dried powder, *Ceramic Acta*, 9 (1998) 4-5, 44-45.
198. E. Sánchez, M. J. Orts, J. García, R. de Lamus, Effect of porcelain tile raw materials compositions on the arising phases in firing, *Ceramic Acta*, 9 (1998) 4-5, 205-207.

199. Y. Ohya Y. Takahashi, Acoustic emission from a porcelain body during cooling. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1992) 445–448.
200. P. N. Horner, B. J. Crawford, The microstructure of etched glass surfaces, *Glass Technol*, 11 (1970) 10, 4.
201. C. J. McConville, W. E. Lee, J. H. Sharp, Microstructural evolution in fired kaolinite. *Br. Ceram. Trans.*, 97 (1998) 162–168.
202. C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram. Int.*, 26 (2000) 715–720.
203. S.T. Lundin, Studies on triaxial whiteware bodies. Almqvist and Wiksell, Stockholm, Sweden (1959).
204. S. I. Warshaw, R. J. Seider, Triaxial porcelains-strength, microstructural relations, *Ceramics Microstructures, Their Analysis, Significance, Production*. Edited by R. M. Fulrath, J. A. Pask. Wiley, New York (1966).
205. K. Dana, S. Das, S. K. Das, Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 3169-75.
206. A. Zoellner, Zur Frage der chemischen und physikalischen natur der porzellans, *Sprechsaal*, 41 (1908) 471-473.
207. S. C. Sane, R. L. Cook, Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34 (1951), 5, 145-15.
208. A. Palatzky, T. Werner, Increasing the mechanical strength of porcelain bodies, *Silikat. Tech.*, 9 (1958), 68-73.
209. D. P. Hasselman, R. M. Fulrath, Proposed fracture theory of a dispersion strengthened glass matrix, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 2, 68-72.
210. S. Maity, B. K. Sarkar, Development of high-strength whiteware bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 (1996), 1083-1088.

VII. ANEXO

VII.1. Publicación nº 1

J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Effect of firing temperature on sintering porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, 34 (2008) 1867-1873

Available online at www.sciencedirect.com

Ceramics International 34 (2008) 1867–1873

CERAMICS
INTERNATIONALwww.elsevier.com/locate/ceramint

Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles

J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero*

Group of Glassy and Ceramic Materials, Department of Building Construction Systems,
Institute of Science Construction "Eduardo Torroja" (CSIC), C/ Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain

Received 15 January 2007; received in revised form 28 May 2007; accepted 30 June 2007

Available online 10 August 2007

Abstract

Porcelain stoneware tile is a non-equilibrium porcelain material produced by a fast firing process of kaolinitic clay, quartz and feldspar mixtures. This building material, generally used in pavements and also as wall covering and ventilated façades, is endowed with high technological properties such as low water absorption, high bending strength and abrasion resistance, and excellent chemical and frost resistance. These properties cause that porcelain stoneware tile was actually the material with the highest increase in production and sales over all other ceramic building material. Nevertheless, there is a scarcity of high quality research focused on the effect of mullite growth on technological properties of porcelain stoneware tile and on the effect of different fluxing agents on both mullite growth and evolution of physical and technological properties during firing. In this paper, the behaviour of a potassic porcelain stoneware body during the firing process is investigated. A porcelain stoneware composition was prepared by mixing 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz. The samples were sintered following a fast firing process. The sintering behaviour of the fired samples was evaluated by linear shrinkage, water absorption and porosity measurements. Both green powder and fired samples were characterized by means of differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dilatometry and bending strength measurements.

© 2007 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Sintering; D. Porcelain stoneware; C. Technological properties; E. Functional applications

1. Introduction

Porcelain is a vitrified product of mixtures of clay, quartz and feldspar. Porcelain microstructures are grain and bond type with large particles of filler (usually quartz) held together by a finer matrix, which is almost fully dense, composed by mullite crystals and a glassy phase [1,2]. Because of the complex interplay between raw materials, processing routes and approaches and the kinetics of the firing process, porcelains represent some of the most complicate ceramic systems [3].

Porcelain stoneware tile is a derived porcelain building material characterized by a very compact microstructure and high technical characteristics [4]. The main difference between porcelain and porcelain stoneware lies on their firing schedule. Thus, porcelain is fired following a long time (several hours) process in order to promote a high mullite formation whereas porcelain stoneware tile is fabricated by a faster firing cycle

(60–90 min cold-to-cold in porcelain stoneware compared to 24 h or more in porcelain), in which the tiles are inside the furnace no longer than 90 min. The different firing process leads to big differences in the percentage of crystalline phases in the end products and whereas mullite and glass constitute the major phases of porcelain, which also contains some quartz, cristobalite and tridymite, in porcelain stoneware tile quartz is more abundant than mullite. Most of the reactions occurring during firing are kinetically governed processes [3] that do not reach thermodynamic equilibrium in porcelain stoneware production, since the industrial cycles are shorter than 1 h. Thus, we can say that, because of fast firing process, porcelain stoneware is a non-equilibrium material.

The high technological properties of porcelain stoneware, especially as regards water absorption, chemical and frost resistance, and bending strength and abrasion resistance, cause that porcelain stoneware tile was actually the material with the highest increase in production and sales over all other ceramic building material. Typical composition of commercial porcelain stoneware tile is 40–50 wt.% kaolin clay, 35–45 wt.% feldspar and 10–15 wt.% quartz [5].

* Corresponding author. Tel.: +34 913020440; fax: +34 913020700.
E-mail address: mromero@ietcc.csic.es (M. Romero).

However, the commercial interest in porcelain stoneware tile is accompanied by a scarcity of high quality research and although it is possible to find in the literature several papers on this material, they are mainly focused on processing [6–11], feasibility of different raw materials to produce porcelain stoneware tiles [12–15] and general information [16–20]. The relationship of microstructure on the technological properties of fired products has been less well studied, being the research in this field focused on glass phase formation and porosity evolution [4,21–26]. It is important to point out that the effect of mullite growth on technological properties of porcelain stoneware tile has not been previously investigated, leaving significant opportunities for research in this field.

The present work is part of a more extensive investigation with two main objectives. The first is to establish the effect of mullite crystals growth (percentage, shape and size) on physical and technological properties of porcelain stoneware tiles and secondly, to study the effect of feldspar substitution by different fluxing agents on both mullite phase growth and evolution of physical and technological properties during firing. For this purpose, it is very important to have a previous knowledge of the behaviour of a reference porcelain stoneware body during the firing process, being this the objective of the present paper. With this aim, a porcelain stoneware composition has been formulated with following criteria:

- It must be a conventional composition, similar to that used in traditional ceramic covering and pavement factories, but without additive supplement, such as synthetic inorganic pigments or pressing additives as binders or plasticizers.
- It must lead to the maximum formation of mullite phase. For this reason, the composition has been prepared with the maximum percentage of kaolinitic clay and the minimum quartz content.

2. Experimental procedure

Raw materials used in the present investigation were kaolinitic clay and feldspar (provided by Compañía Europea de Arcillas, S.A. and designed as AR-2097-G and FC-100, respectively) and quartz sand (facilitated by IETec, CSIC). Chemical composition, as determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and mineralogical composition determined by X-ray diffraction (XRD) are shown in Table 1. All the above materials were crushed, grounded and finally powdered to <160 µm prior to further use.

A potassic porcelain stoneware composition was prepared by mixing 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz. Batches (300 g each) were prepared by milling the constituents with distilled water (1:1) for 30 min, in a planetary ball mill (TURBULA) and using alumina balls as grinding media. The resultant slurry was oven-dried overnight at 110 °C, powdered in a porcelain mortar and pestle and sieved to pass –100 mesh (150 µm).

The resulting powder was moistened by spraying with distilled water (6 wt.%) and uniaxially pressed at 40 MPa in a

steel die. Discs of 20 mm diameter and 5 mm height were shaped from 3 g of powder. Moreover, square tiles (30 g each) of 50 mm × 50 mm × 8 mm were prepared for bending strength measurements. After drying in an oven at 110 °C the compacts were placed on alumina rollers in an electric furnace and fired between 1200 °C and 1300 °C following a fast firing process. The samples were heated for ~30 min to the required temperature, soaked for 15 min and then cooled in the furnace at 50 °C/min to room temperature.

Differential thermal analysis (DTA) was performed on the porcelain stoneware powder, using a Setaram (Labsys) DTA unit in air atmosphere. The test was carried out at a heating rate of 50 °C/min, in platinum crucibles and calcined alumina as reference.

The sintering behaviour of the fired samples was evaluated by using the vitrification curves, which present the variation in properties of a ceramic as a function of firing temperature for otherwise identical firing schedules in terms of heating rates, cooling rates and soak times at peak temperatures [27,28]. Vitrification curves allow establishing the optimum firing temperature and the firing range at which the open porosity reaches a minimum, which usually corresponds to higher values of mechanical strength. Linear shrinkage and water absorption, which are directly related with open porosity, are properties easy to measure and hence, are usually used to represent the vitrification curves.

The linear shrinkage, LS (%), of fired samples has been determined by means of the following equation:

$$LS = \frac{L_s - L_c}{L_s} \times 100 \quad (1)$$

being L_s and L_c the diameter (mm) of the green and fired specimens, respectively. The linear shrinkage values obtained of six specimens were averaged for each firing temperature.

The water absorption, bulk density and apparent porosity were measured according to ASTM C373-88, which involves drying the test specimens to constant mass (D), boiling in distilled water for 5 h and soak for an additional 24 h at ambient temperature. After impregnation, the mass (S) of each specimen while suspended in water and their saturated mass (M) is determined. The test was carried out on four representative specimens.

Water absorption, WA (%), expresses the relationship of the mass of water absorbed to the mass of the dry specimen as follows:

$$WA = \frac{M - D}{D} \times 100 \quad (2)$$

The bulk density, B (g/cm³), is calculated as follows:

$$B = \frac{D}{V} \quad (3)$$

where V (cm³) is the exterior volume ($V = M - S$).

The open porosity, ε_o (%), expresses the relationship of the volume of open pores to the exterior volume of the specimen

Table 1
Chemical and mineralogical analyses of raw materials used in this work

	Content (wt.%)		
	Kaolinitic clay	Feldspar	Quartz sand
SiO ₂	58.10	69.86	98.88
Al ₂ O ₃	27.60	16.45	1.08
Fe ₂ O ₃	1.58	0.06	0.31
CaO	0.26	0.54	0.08
MgO	0.40	0.06	<0.10
Na ₂ O	–	2.28	<0.07
K ₂ O	1.62	10.20	<0.10
TiO ₂	0.65	0.05	0.57
MnO	0.01	–	0.01
P ₂ O ₅	0.16	–	<0.10
LOI	9.40	0.50	0.28
Mineralogical composition	70.6% kaolinite 12.7% illite 10.6% quartz 6.1% others	65% microcline 20% albite 13% quartz 2% others	Mainly quartz, microcline as minor phase

and is calculated as follows:

$$\varepsilon_o = \frac{M - D}{V} \times 100 \quad (4)$$

The total porosity of the sample, ε_T (%) is determined by the following equation:

$$\varepsilon_T = \left(1 - \frac{B}{AD}\right) \times 100 \quad (5)$$

where AD (g/cm³) is the absolute density of the sample, which was previously measured according to ASTM C329-88. The test method involves crush, ground and sieve the sample to pass –80 mesh (177 μ m). The measurements were carried out on 8–10 g of powder sample by using a pycnometer (50 ml capacity) consisting of a suitable bottle with a capillary tube stopper. All determinations have been made in duplicate.

The close porosity, ε_c (%), is then calculated as follows:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_T - \varepsilon_o \quad (6)$$

For analysis of porosity evolution during firing, the microstructure of fired specimens were examined by scanning electron microscopy (SEM) in a Philips XPERT microscope using an accelerate voltage of 20 kV. SEM samples were polished to 1 μ m finish with diamond pastes after initial grinding with SiC powder. For SEM observation the specimens were Au–Pd coated in a Balzers SCD 050 sputter.

Samples fired at the selected optimum temperature range were examined by SEM, X-ray diffractometry (XRD) and subjected to the determination of mechanical properties. For analysis of phase assemblages and morphology by SEM, the fresh fracture surfaces were etched for 4 min in 15% HF solution, washed ultrasonically with distilled water and ethylic alcohol, dried and subsequently Au–Pd coated. The crystalline phases were identified by XRD in a Philips XPERT MPD diffractometer. For XRD powder sample (sieved <60 μ m) were scanned in the range $2\theta = 5$ – 75° at a scanning speed of $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$, using Cu K α radiation at 50 kV and 30 mA. JCPDS

Cards 46-1045 (quartz) and 15-776 (mullite) were used to identify crystals phases.

Finally, bending strength was measured according to UNE-EN 843-1 in an electronic universal tester (Servosis) on 10 test pieces of 50 mm \times 10 mm \times 8 mm by a three-point loading test with a span of 36 mm and crosshead speed of 3 mm/min. Vickers microhardness and fracture toughness measurements were performed using the indentation technique with a load of 1000 g for a dwell time of 15 s in a Matsuzawa Hardness tester. Samples were ground on silicon carbide paper and then

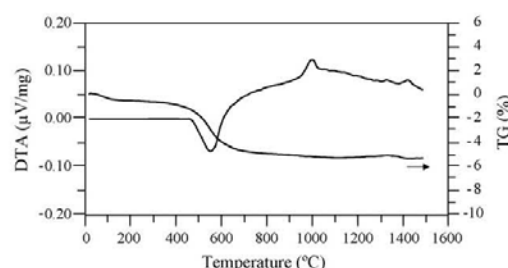


Fig. 1. DTA/TG curves recorded on the powder of the porcelain stoneware composition.

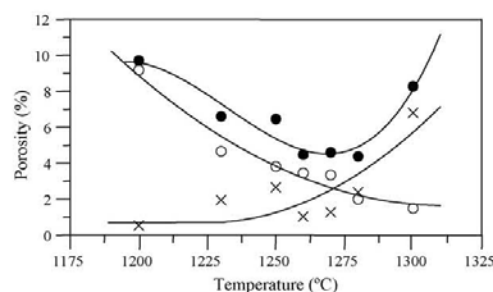


Fig. 2. Open (○), close (×) and total (●) porosity of the porcelain stoneware samples as function of firing temperature.

polished using 6, 3 and 1 μm diamond pastes prior to measurements. For each case a mean of 10 measurements was taken. The cracks were measured immediately after indentation, thereby minimising any subcritical crack growth caused by residual stresses. Crack measurements were only made on indents that were well-defined without chipping and for which the cracks did not terminate at pores. Young's modulus was measured by the resonance frequency method (Grindosonic analyser).

3. Results and discussion

A homogeneous powder of porcelain stoneware composition is obtained as result of mixing, milling and sieved steps. Fig. 1 depicts the DTA/TG curve recorded from the powder of the porcelain stoneware composition. A broad endothermic band centred at $\sim 550^\circ\text{C}$ is due to both clay dehydroxylation reaction and $\alpha \rightarrow \beta$ quartz transformation. The mass loss associated to this endothermic is 4.68%, which

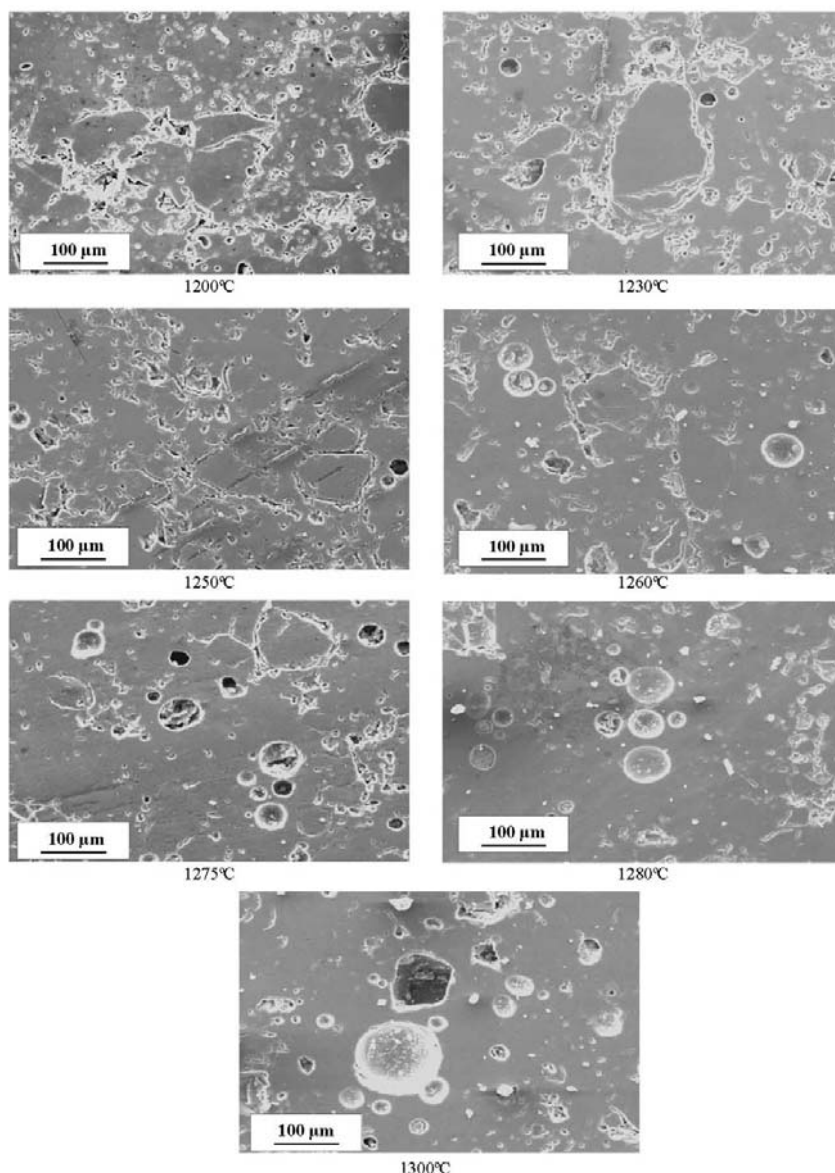


Fig. 3. SEM observations on polished surfaces of the porcelain stoneware fired at different temperatures in the 1200–1300 $^\circ\text{C}$ range.

is very close to the theoretical mass loss of 4.9% corresponding to the kaolinitic clay content in the composition. An exothermic peak at $\sim 1000^\circ\text{C}$ is attributable to mullite crystallization. Finally, an endothermic descent at higher temperatures indicates the formation of a liquid phase mainly derived from the feldspar component. The amorphous silica liberated during the metakaolin decomposition or the impurities contained in the raw materials could also contribute to liquid phase formation.

The body shows a good sintering behaviour. The fired samples are homogeneous and free of defects such as holes, bubbles or cracks. Fig. 2 shows the open, close and total porosity as function of firing temperature at the 1200–1300 $^\circ\text{C}$ range. Upon firing, these properties show the typical trend of a ceramic body sintered by a viscous liquid phase mechanism [29]. In fact, it is apparent that open porosity decreases with increasing firing temperature due to the formation of a glassy phase that is mainly originated from the feldspar. Increasing temperatures cause both an increase in liquid phase amount and a decrease in liquid phase viscosity. Under the surface energy forces created by the fine pores contained in the ceramic body, the liquid phase tends to approach the particles and, therefore, open porosity decreases [27]. Simultaneously, closed porosity increases in the whole firing temperature range, being this increasing considerable above 1280 $^\circ\text{C}$ because of the so-called body bloating due to the pressure of the gas inside the closed pores, which tends to expand the pores [25]. The combination of both open and closed porosity gives rise to the total porosity decrease in the first step of sintering, reaching a minimum value at 1280 $^\circ\text{C}$ and then increasing. This behaviour is similar to that showed by almost all porcelain bodies.

Fig. 3 shows SEM observations on polished surfaces of the porcelain stoneware fired at different temperatures at the 1200–1300 $^\circ\text{C}$ range. It is noted the existence of both open and close porosity in the fired samples.

Open porosity consists of fine and interconnected pores with irregular shape. On the other hand, closed porosity is due to larger, isolated and spherical pores. The size of closed pores increases with firing temperature, from an average diameter of $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ at 1200 $^\circ\text{C}$ to 100 μm at 1300 $^\circ\text{C}$.

Fig. 3 shows that a dense matrix is observed at 1250 $^\circ\text{C}$, especially above 1260 $^\circ\text{C}$, indicating that below 1260 $^\circ\text{C}$ the sintering temperature was not high enough to yield dense ceramic materials.

It is necessary to point out that the sintering process in porcelain stoneware samples does not exactly proceed by the foreseen way of a liquid phase mechanism. Kingery [29] establishes two different steps during sintering. The first shows a decreasing in open porosity, which is coincident with an increasing in the sample shrinkage. The sintering process is not finished when open porosity completely disappears. In the second step, the ceramic body could be represented as a conjunction of small and closed pores. The surface energy forces inside each pore give rise to a negative pressure, which tends to densify the ceramic body. However, Figs. 2 and 3 show that in the porcelain stoneware samples, the closed porosity starts to increase before open porosity totally disappears. This behaviour

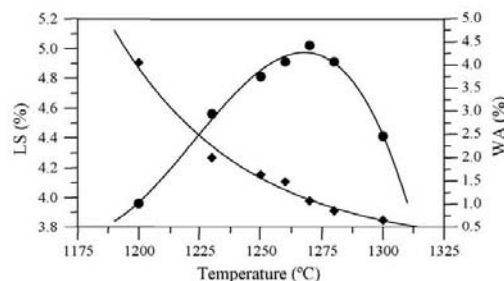


Fig. 4. Linear shrinkage (LS) and water absorption (WA) in the porcelain stoneware samples as function of firing temperature (●: LS; ◆: WA).

is due to both mullite crystallization and quartz dissolution in the liquid phase, which originate an increasing in the viscosity of liquid phase and hence, the removal of open porosity is delayed.

The porosity of the fired sample is associated to other physical properties such as linear shrinkage and water absorption. Fig. 4 shows the former properties as function of firing temperature at the 1200–1300 $^\circ\text{C}$ range. Total porosity depicts a similar trend that linear shrinkage, which initially increases, reaches a maximum value and above 1280 $^\circ\text{C}$ decreases due to close porosity increasing. Finally, since water absorption is directly related to open porosity, its value decreases in the overall temperature range.

To discuss the degree of densification, bulk density rather than absolute density must be compared, because the content of crystalline phases affects absolute density. It has been observed that bulk density has a similar behaviour than linear shrinkage, an initial increase is followed by an abrupt decrease in the relative density because the so-called bloating [30].

The optimum vitrification range is achieved when open porosity reaches a minimum value, tending to be nearly zero and simultaneously linear shrinkage is maximum. Firing above vitrification range results in a drastic fall of the physical properties due to forced expulsion of the entrapped gases, resulting in blisters and bloating. From Figs. 3 and 4, it can be established that in this porcelain stoneware paste the optimum firing temperature is in the 1260–1280 $^\circ\text{C}$ range.

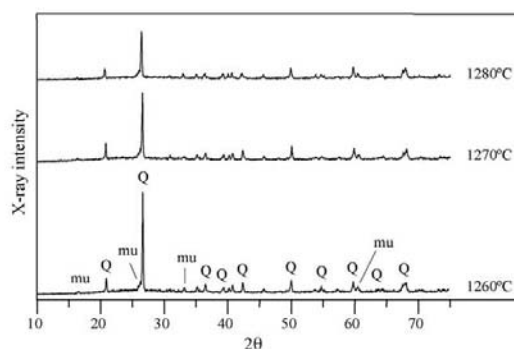


Fig. 5. X-ray diffractograms of the porcelain stoneware body fired in the 1260–1280 $^\circ\text{C}$ interval.

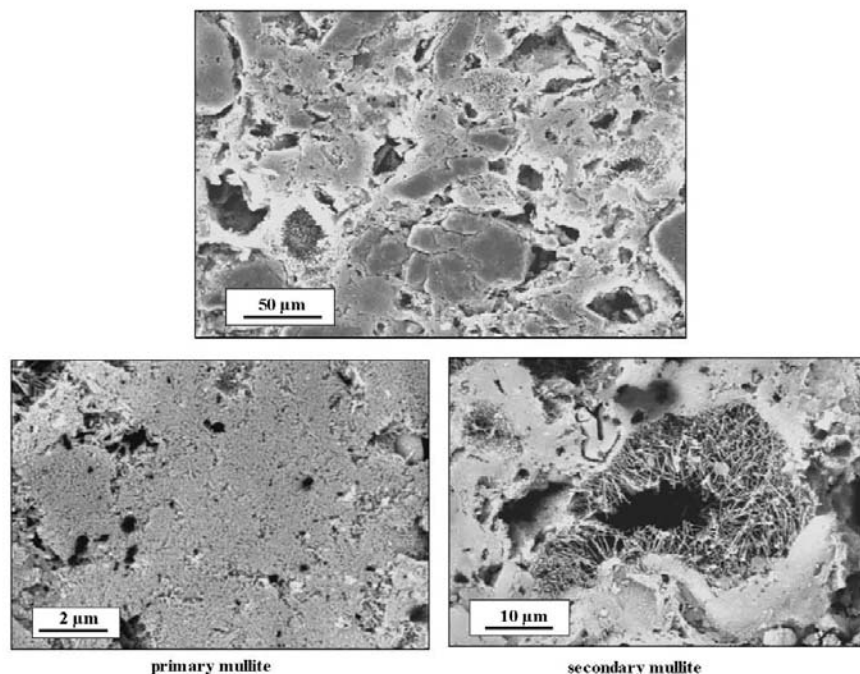


Fig. 6. SEM observations on the fracture of the porcelain stoneware body fired at 1260 °C.

Fig. 5 shows the X-ray diffractograms of the porcelain stoneware body fired in the 1260–1280 °C interval. Quartz is the only mineral phase existing in the green body and detected in the fired products. All the other mineral phases existing in the raw materials (Table 1) have disappeared, being replaced by mullite and glassy phase.

Fig. 6 shows SEM observations on the fracture of the porcelain stoneware body fired at 1260 °C. It is observed the typical grain and bond microstructure of porcelain consisting of quartz grains held together by a finer matrix or bond that is almost fully dense [1]. Some quartz grains are cracked due to both the $\alpha \rightarrow \beta$ quartz transformation at ~ 573 °C during the firing-cooling process and the release of microstresses within quartz grains and surrounding glassy phases from their large thermal expansion coefficient difference [31]. The matrix is composed by primary mullite, originated from pure clay agglomerate relicts and consisting in aggregates of small scaly crystals and secondary mullite composed of elongated needle-shape crystals derived from feldspar-clay relicts [2,32].

As regard mechanical properties, the average bending strength of samples fired in the 1260–1280 °C range is

34 ± 2 MPa, which is in the order of the >35 MPa prescribed in the standard EN14411 (Annex G) for these ceramic materials. Table 2 collects the average values of microhardness (H_v), Young's modulus (E) and fracture toughness (K_{IC}) of the porcelain stoneware body fired in the 1260–1280 °C range. These values are comparable to that showed by commercial porcelain stoneware tiles [4], which are also showed in Table 2.

4. Conclusions

A mixture of 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz was selected as representative composition of commercial porcelain stoneware tiles produced by a fast-firing process. All bodies show a good sintering behaviour after firing in the 1200–1300 °C range. The fired samples are homogeneous and free of defects such as holes, bubbles or cracks. Linear shrinkage, water absorption and porosity determinations show that the sintering process in porcelain stoneware samples does not exactly proceed by a viscous liquid phase mechanism. Close porosity starts to increase before open porosity totally disappears. This behaviour is due to both mullite crystallization and quartz dissolution in the liquid phase, which originate an increasing in the viscosity of liquid phase and hence, the removal of open porosity is delayed. The optimum firing temperature is achieved in the 1260–1280 °C range, when open porosity reaches a minimum value and simultaneously linear shrinkage is maximum. Firing above vitrification range results in a drastic fall of the physical properties due to forced

Table 2

Average values of microhardness (H_v), Young's modulus (E) and fracture toughness (K_{IC}) of the porcelain stoneware body fired in the 1260–1280 °C

	H_v (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
Value measured	5.4 ± 0.6	72 ± 0.5	1.3 ± 0.2
Values showed by commercial tiles [4]	5.5 ± 0.4	70 ± 1	1.9 ± 0.8

expulsion of the entrapped gases, resulting in blisters and bloating.

X-ray diffractograms of samples fired in the optimum firing temperature interval show that the samples are composed by quartz, mullite and glassy phase. SEM observations on the fracture of fired samples present the typical grain and bond microstructure of porcelain consisting of quartz grains held together by a dense matrix composed by primary and secondary mullite crystals.

The average bending strength of samples fired in the 1260–1280 °C range is 34 ± 2 MPa, which is fulfilling with a value >35 MPa prescribed for these ceramic materials. The values of microhardness (5.4 GPa), Young's modulus (72 GPa) and linear expansion coefficient ($67 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) are comparable to those showed by commercial porcelain stoneware tiles.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Science and Technology Ministry (Projects MAT2000-1422 and MAT2003-2915). The authors are gratefully acknowledged to Compañía Europea de Arcillas, S.A. for providing raw materials. The authors thank to Mr. A. Luna and Mr. C. Rivera from University of Castilla-La Mancha (Spain) for their experimental assistance.

References

- [1] W.E. Lee, W.M. Rainforth, *Ceramic Microstructures*, Chapman and Hall, UK, 1995.
- [2] Y. Iqbal, W.E. Lee, Fired porcelain microstructure revisited, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (12) (1999) 3584–3590.
- [3] W.M. Carty, U. Senapati, Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1) (1998) 3–20.
- [4] L. Barbieri, L. Bonfatti, A.M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, D. Settembre Blundo, Relationship between microstructure and mechanical properties in fully vitrified stoneware, in: P. Vincenzini (Ed.), *Ceramics: Charting the Future*, vol. 3A, Techna Srl, Modena, 1995, pp. 99–105.
- [5] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, T. Manfredini, Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (9–10) (2002) 1457–1462.
- [6] C. Viola, B. Tabakovic, Porcellanato o porcellana? Evoluzione ed ottimizzazioni nella tecnologia ceramica del pavimento ad alta sinterizzazione, *Ceramica Informazione* (336) (1994) 171–175.
- [7] E. Sánchez, F. Ginés, J. García, C. Feliú, Evaluating lamination in porcelain tile. Part II. Pressing cycle and powder characteristics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77 (4) (1998) 81–85.
- [8] A. Capi, J. Previde Massara, V. Venturi, Ventajas de la micronización en el empleo de feldespatos en las mezclas de porcelánico, *Cerámica Información* 27 (271) (2001) 53–62.
- [9] A. Bresciani, G.P. Graziani, C. Ricci, New grès porcellanato tile manufacturing technology: pre-pressing, dry decoration, and green cutting, *Interceram* 51 (6) (2002) 380–386.
- [10] E. Sánchez, Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. Part I, *Interceram* 52 (1) (2003) 6–16.
- [11] E. Sánchez, Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. Part II, *Interceram* 52 (3) (2003) 132–138.
- [12] J. Peñalver, M.D. Llanes, E. Cerisuelo, I. Nebot-Díaz, M. Irún, J.B. Carda, *Cerámica Información* 26 (267) (2000) 95–115.
- [13] G. Bedoni, C. Carbonchi, P. Danasino, Comportamiento durante la cocción de las pastas de gres porcelánico frente a la relación Na/K, *Cerámica Información* 27 (272) (2001) 61–66.
- [14] L. Sánchez-Muñoz, I. Nebot-Díaz, J.B. Carda, F. Tuduri, A. Gracia, E. Cerisuelo, Obtención de soportes cerámicos de baja porosidad a partir de materias primas nacionales, *Cerámica Información* 27 (272) (2001) 48–54.
- [15] F.M. Motta, J.M. Coelho, M.C. Junior, A. Zanardo, L.C. Tanno, Raw materials for porcelainized stoneware tiles ceramic bodies in Brazil, *Tile Brick Int.* 18 (6) (2002) 358–362.
- [16] F. Corma, Tendencias del gres porcelánico, *Técnica Cerámica* (270) (1999) 186–189.
- [17] G. Biffi, El mercado del gres porcelánico en Europa: Desarrollos y perspectivas, *Cerámica Información* 25 (251) (1999) 69–76.
- [18] P. Corma, Gres porcelánico en España. Previsiones, *Cerámica Información* 26 (268) (2000) 55–56.
- [19] P. Burzacchini, Porcelain tile, its history and development, *Ceram. World Rev.* (37) (2000) 96–103.
- [20] G. Savorani, G. Biffi, Por qué producir gres porcelánico: Factores económicos y de mercado, *Cerámica Información* 27 (276) (2001) 53–60.
- [21] M. Dondi, G. Ercolani, C. Melandri, C. Mingazzini, M. Marsigli, The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties, *Interceram* 48 (2) (1999) 75–83.
- [22] T. Manfredini, G.C. Pellacani, M. Romagnoli, L. Pennisi, Porcelainized stoneware tiles, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 74 (5) (1995) 76–79.
- [23] E. Sánchez, M.J. Orts, J. García-Tena, V. Cantavella, Porcelain tile composition effect on phase formation and end products, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (6) (2001) 43–49.
- [24] M. Dondi, B. Fabbri, T. Manfredini, G.C. Pellacani, Microstructure and mechanical properties of porcelainized stoneware tiles, in: C. Palmonari (Ed.), *Fourth Euro Ceramics*, vol. 11, Faenza Editrice S.p.A., Florence, 1995, pp. 319–326.
- [25] M.J. Orts, A. Escardino, J.L. Amorós, F. Negre, Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles, *Appl. Clay Sci.* 8 (1993) 193–205.
- [26] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.C. Pellacani, V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 785–793.
- [27] A. Escardino, J.L. Amorós, J.E. Enrique, Estudio de pastas de gres para pavimentos, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 20 (1) (1981) 17–24.
- [28] A.W. Norris, D. Taylor, I. Thorpe, Range curves: an experimental method for the study of vitreous pottery bodies, *Trans. Br. Ceram. Soc.* 78 (1979) 102–108.
- [29] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, J. Wiley & Sons, New York, 1976.
- [30] S. Maity, B.K. Sarkar, Development of high-strength whiteware bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 1083–1088.
- [31] Y. Ohya, Y. Takahashi, Acoustic emission from a porcelain body during cooling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2) (1999) 445–448.
- [32] S.T. Ludin, Microstructure of porcelain, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Misc. Publ.* 257 (1964) 93–106.

VII.2. Publicación nº 2

M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 1647-1652

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1647–1652

EJERS

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production

M. Romero*, J. Martín-Márquez, J.Ma. Rincón

Group of Glassy and Ceramic Materials, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, C/Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain

Received 8 October 2004; received in revised form 24 February 2005; accepted 5 March 2005

Available online 18 April 2005

Abstract

The growth of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) in a porcelain stoneware body for tiles production has been investigated using differential thermal analysis (DTA). The activation energy calculated by both isothermal and non-isothermal treatments is 599 and 622 kJ mol^{-1} , respectively. The growth morphology parameters n and m are both about 1.5 indicating that bulk nucleation is dominant in mullite crystallisation followed by three-dimensional growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei. The frequency factor calculated by the isothermal treatment is equal to $8.21 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mullite; Porcelain stoneware; Thermal properties; Traditional ceramics

1. Introduction

Porcelain stoneware tile is a highly vitrified ceramic material produced from a body formulated by mixtures of clay, quartz and feldspar in which vitrification indicates a high degree of melting on firing which confers low (often <0.5%) porosity and high (>40%) glass content. The main phase composition of porcelain stoneware body is constituted by a heterogeneous glassy matrix and needle-shaped mullite crystals together with some quartz grains and closed irregular shaped porosities due to gas bubbles. Mullite crystals, which are derived from the solid-state decomposition of the clay component,¹ are endowed with excellent mechanical, creep, thermal and chemical properties. Nevertheless, in spite of the commercial interest developed by porcelain stoneware tiles in the last years, very little research has been conducted in this field, leaving significant opportunities for investigation.

Because of its potentially favourable properties, mullite has a significant role in the technological features of porcelain

stoneware tiles. It consequently seems of great interest to determine the kinetic parameters for mullite crystallisation in porcelain stoneware tiles.

In the last years, differential thermal analysis (DTA) has been extensively employed as a rapid and convenient instrument for the study of the kinetics of phase transformation processes and chemical reaction mechanisms. In the field of glass science, this method has been used to investigate crystallisation kinetics in glasses,^{2,3} to determine homogeneous crystal nucleation rates^{4,5} and to obtain the activation energy for glass crystallisation, assuming that the crystallisation process is a first-order reaction.⁶

As for mullite crystallisation, the DTA method has been used in recent years to study the kinetic of mullite formation from aluminium silicate glass fiber,⁷ diphasic gels^{8–10} and kaolin ceramics^{11,12} by both isothermal and non-isothermal methods. However, to our knowledge, the crystallisation kinetics and growth mechanism of mullite formation in porcelain stoneware tile bodies have not yet been considered in this regard.

In the present study, the crystallisation kinetics of mullite in porcelain stoneware tiles have been investigated by DTA in order to estimate the activation energy of mullite formation based on isothermal and non-isothermal methods, the growth

* Corresponding author. Tel.: +34 91 302 04 40; fax: +34 91 302 07 00.
E-mail address: mromero@ietcc.csic.es (M. Romero).

morphology parameters n and m and the frequency factor for the reaction of mullite formation.

2. Materials and methods

A standard porcelain stoneware body for tiles production was prepared by mixing 50% kaolinitic clay (EuroArce), 40% feldspar (Rio Pirón) and 10% quartz sand. Chemical analysis of the raw materials is shown in Table 1. All the above materials were crushed, grounded and finally powdered to $<160\ \mu\text{m}$ prior to further use. The batch composition was wet-milled with alumina grinding media. The slurry was oven-dried overnight at 100°C , powdered and sieved through a $160\ \mu\text{m}$ mesh.

Differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TG) was performed on the porcelain stoneware powders in a SETARAM Labsys Thermal Analyser. The samples were heated from room temperature to 1250°C at heating rates of 10, 20, 30, 40 and $50^\circ\text{C min}^{-1}$. The DTA scans were conducted in flowing air using platinum crucibles with calcined Al_2O_3 as reference material. All the DTA curves were normalised with respect to the sample weight. The morphology of the samples after DTA runs was observed by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL JMS 5400 microscope.

3. Theoretical approach

3.1. Isothermal treatment

The theoretical basis for interpreting DTA results is provided by the Johnson–Mehl–Avrami (JMA) theory, which describes the evolution of the crystallisation fraction, x , with the time, t , during a phase transformation under an isothermal condition:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

where x is the volume fraction crystallised after time t , n is the Avrami exponent and k is the reaction rate constant, whose temperature dependence is generally expressed by the

Arrhenian-type equation:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

where k_0 is the frequency factor, E is the apparent activation energy, R is the ideal gas constant and T is the isothermal temperature in Kelvin. Taking the logarithm of Eq. (1) and rearranging gives:

$$-\ln(1-x) = (kt)^n \quad (3)$$

After twice taking the logarithm, one obtains:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (4)$$

At a given temperature, values of n and k are obtained from an isothermal DTA curve using Eq. (4) by least-squares fitting of $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$. Values of k were evaluated at different temperatures by repeating the same procedure. The activation energy, E , and frequency factor, k_0 , are then evaluated from the logarithmic form of Eq. (2) by least-squares fitting, $\ln k$ versus $1/T$.

The crystallisation rate can be expressed by:

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (5)$$

and taking logarithms:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

These equations have been derived for isothermal crystallisation process but it has been proved that with certain restrictions¹³ they can be applied to non-isothermal experiments with satisfactory results.

Ligero et al.¹⁴ have proposed a mathematical method through non-isothermal techniques. The crystallisation fraction, x , at a temperature T differs at different heating rates and hence the curves of dx/dt versus temperature are also different. If we select the same value of x in every experiment at different heating rates, there should be a linear relationship between the corresponding dx/dt and $1/T$, whose slope gives the activation energy, E . Then, it is possible to calculate, through Eq. (6), the value of $\ln[k_0 f(x)]$ for each crystallised fraction at each heating rate. From the plot of $\ln[k_0 f(x)]$ versus x , we can select many pairs of x_1 and x_2 that satisfied the condition:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \quad (7)$$

and therefore,

$$\begin{aligned} \ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] \\ = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \end{aligned} \quad (8)$$

Table 1
Chemical analysis of the raw materials used in the preparation of a standard porcelain stoneware body for tiles production

Oxide	Kaolinitic clay	Feldspar	Quartz sand
SiO_2	58.10	70.50	98.00
Al_2O_3	27.60	16.60	1.08
Fe_2O_3	1.58	0.06	0.31
CaO	0.26	0.55	0.08
MgO	0.40	0.06	—
Na_2O	—	2.30	—
K_2O	1.62	10.30	—
TiO_2	0.65	0.05	0.57
MnO	0.01	—	—
P_2O_5	0.16	—	—
IL.	9.40	0.50	0.28

From Eq. (8), the Avrami parameter, n , can be calculated by:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \quad (9)$$

and once the Avrami parameter is determined, the frequency factor, k_0 , can also be calculated by the following equation:

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln k_0 + \ln n + \ln(1-x) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] \quad (10)$$

3.2. Non-isothermal treatment

In a non-isothermal DTA experiment, the temperature is changed linearly with time at a known scan rate ϕ ($=dT/dt$):

$$T = T_0 + \phi t \quad (11)$$

where T_0 is the starting temperature, and T is the temperature after time t . As the temperature constantly changes with time, k is no longer a constant but varies with time in a more complicated form, and Eq. (1) becomes:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T - T_0)}{\phi} \right]^n \right\} \quad (12)$$

If the rate of transformation is maximum at the DTA curve peak, then $T = T_p$ and

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (13)$$

After deducing and rearranging Eq. (12), Bansal et al. developed a method for a non-isothermal analysis.¹⁵ The final relation was as follows:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \ln \left(\frac{E}{R} \right) - \ln k + \frac{E}{RT_p} \quad (14)$$

A plot of $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ should yield a straight line whose slope and intercept may be used to calculate E and k ,

respectively. The value of the Avrami exponent, n , is determined from the shape of the crystallisation exotherm and is related to T_p as^{16,17}:

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \frac{T_p^2}{E/R} \quad (15)$$

where ΔT is the width of crystallisation peak at half maximum.

Another kinetic approach commonly used to analyse DTA data is the Kissinger method, which is written as:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E}{RT_c} + \text{constant} \quad (16)$$

where T_p is the temperature at the maximum of crystallisation peak and ϕ is the DTA heating rate. A plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ should be a straight line, whose slope yields the activation energy for crystallisation E .

Matusita and coworkers^{18–20} have proposed a modified form of the Kissinger equation as:

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = - \frac{mE}{RT_p} + \text{constant} \quad (17)$$

where n is the Avrami parameter which indicates the crystallisation mode and m is a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth. The values of n and m for various crystallisation mechanisms obtained by Matusita et al.²¹ are shown in Table 2.

4. Results and discussion

Fig. 1 shows the typical DTA/TG curves recorded on a porcelain stoneware tile powder during heating from room temperature to 1250 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹. In the DTA scan, two endothermic peaks at 520 and 567 °C and a exothermic peak at 984 °C are observed. The TG curve shows a single weight loss of 4.5% correlating with the first endothermic reaction, which corresponds to the dehydroxylation of the kaolinitic clay. The second endothermic and

Table 2
Values of n and m for various crystallisation mechanisms

	Three-dimensional (polyhedron)		Two-dimensional (plates)		One-dimensional (needles)	
	n	m	n	m	n	m
Bulk nucleation with varying number of nuclei						
Interface reaction	4	3	3	2	2	1
Diffusion	2.5	1.5	2	1	1.5	0.5
Bulk nucleation with constant number of nuclei						
Interface reaction	3	3	2	2	1	1
Diffusion	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5
Surface nucleation						
Interface reaction	1	1	1	1	1	1
Diffusion	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

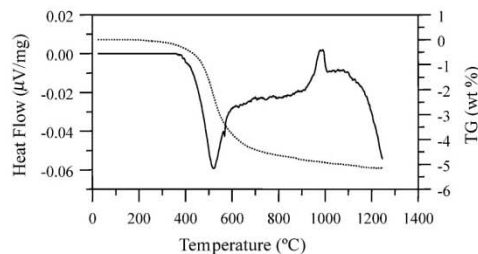


Fig. 1. DTA/TG curves of a porcelain stoneware tile powder heated at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

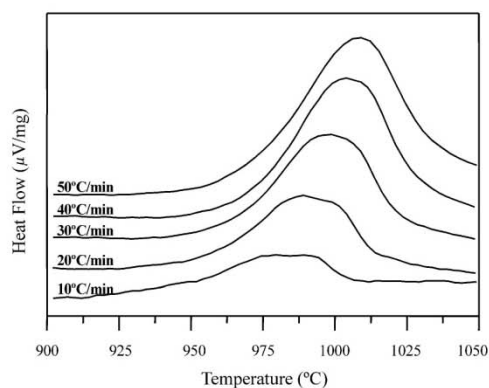


Fig. 2. DTA curves for a porcelain stoneware tile powder at different heating rates.

the exothermic peaks, which correspond to the $\alpha \rightarrow \beta$ quartz inversion and mullite formation, respectively, occur without weight loss.

Fig. 2 depicts the DTA curves for a porcelain stoneware tile powder at different heating rates. The temperature of the maximum of the exothermic peak, T_p , shifts to a higher temperature as the heating rate increases from 10 to $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Fig. 3 shows the variation of the crystallised fraction of mullite with temperature under different heating rates. The crystallised fraction, x , was determined from the DTA results

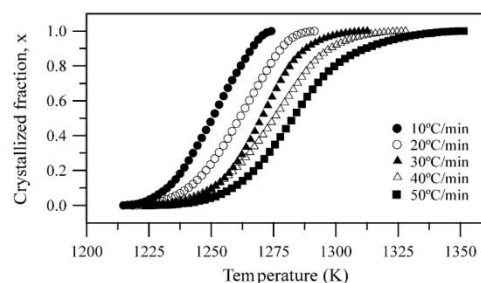


Fig. 3. Variation of the crystallised fraction of mullite with temperature for a porcelain stoneware tile powder under different heating rates.

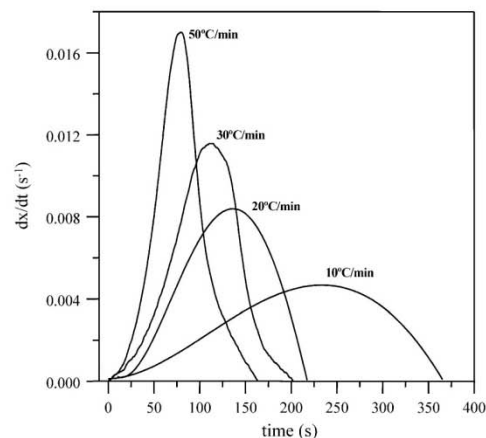


Fig. 4. Rate of mullite growth with time for a porcelain stoneware tile powder at different heating rates.

(Fig. 2) by the ratio:

$$x = \frac{A_T}{A}$$

where A_T is the area of the exotherm peak in the DTA curve at temperature T and A is the total area under the peak.

As expected, the crystallisation fraction, x , at a temperature T differs at different heating rates and hence the curves of dx/dt versus time are also different as is shown in Fig. 4, which depicts the rate of mullite growth with time for different heating rates. The rate of crystallisation increases with the heating rate.

4.1. Isothermal treatment

Fig. 5 shows the plot of $\ln(dx/dt)$ versus $1/T$ at the same value of crystallised fraction, x , from the experiments at different heating rates as proposed by Ligeró et al.¹⁴ The values of the activation energy, E , for different crystallised fraction, which were calculated by the average of the slopes of

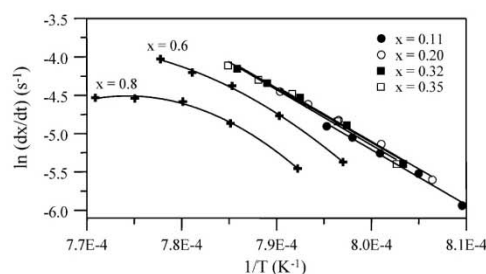


Fig. 5. Plot of $\ln(dx/dt)$ vs. $1/T$ at the same value of crystallised fraction, x , from the experiments at different heating rates.

Table 3
Values of the activation energy, E , for different crystallised fraction

x	r	E (kJ mol ⁻¹)
0.10	0.987	616
0.11	0.992	601
0.12	0.993	609
0.15	0.994	600
0.20	0.993	597
0.30	0.992	596
0.32	0.991	591
0.35	0.988	601
0.40	0.986	599

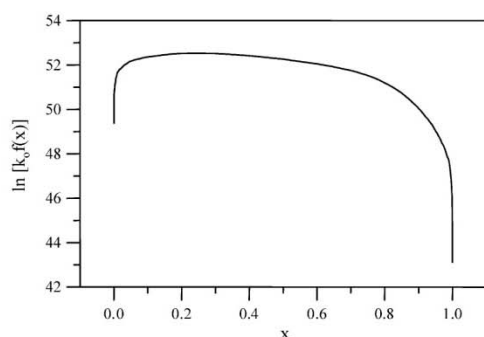


Fig. 6. Plot of $\ln[k_0f(x)]$ vs. crystallisation fraction, x , for a porcelain stoneware tile powder heated at a heating rate of 40 °C min⁻¹.

the lines, are listed in Table 3. It can be seen that $\ln(dx/dt)$ is linear with the absolute temperature inverse, independent of the heating rate, in the range $x=0.11$ – 0.32 (determination coefficient $r>0.99$) and the average activation energy of mullite crystallisation in porcelain stoneware is 599 ± 6 kJ mol⁻¹.

Once the activation energy is known, the value of $\ln[k_0f(x)]$ can be calculated. Fig. 6 shows the plot of $\ln[k_0f(x)]$ versus crystallisation fraction, x , for a porcelain stoneware tile powder heated at a heating rate of 40 °C min⁻¹. Similar curves were obtained for the other heating rates utilized in this work. The Avrami parameter, n , was determined by the selection of many pairs of x_1 and x_2 that satisfied the condi-

Table 4
Values of the Avrami parameter, n , and $t_{0.75}/t_{0.25}$ value for different heating rates

Heating rate (°C min ⁻¹)	n	$t_{0.75}/t_{0.25}$
10	1.39	1.85
20	1.43	1.66
30	1.44	1.55
40	1.36	1.53
50	1.34	1.50

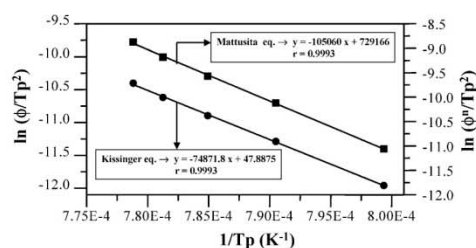


Fig. 7. Plots of $\ln(\phi/T_p^2)$ and $\ln(\phi^n/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ according to Kissinger and Matusita equations, respectively.

tion $\ln[k_0f(x_1)] = \ln[k_0f(x_2)]$. The average values of n for each heating rate are listed in Table 4 and the average Avrami parameter is 1.39. This value is close to 1.5, which suggests, according to Table 2, that the crystallisation process of mullite in porcelain stoneware should be controlled by a diffusion growth. Using Eq. (10), the average of k_0 is determined as equal to 8.21×10^{22} s⁻¹.

The morphology of the crystal growth can be indicated by taking the ratio of times for two fixed degrees of transformation. A convenient representative index is the ratio of times for 75 and 25% transformation in such a way that $2.20 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 4.82$ for one-dimensional growth (needles), $1.69 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 2.20$ for two-dimensional growth (plates) and $1.48 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 1.69$ for three-dimensional growth (polyhedron).⁹ The average values of $t_{0.75}/t_{0.25}$ for each heating rate are listed in Table 4. The average value is 1.62, which suggests a three-dimensional growth of mullite crystals in porcelain stoneware bodies. However, it can be seen that the shape of mullite crystals is very dependent

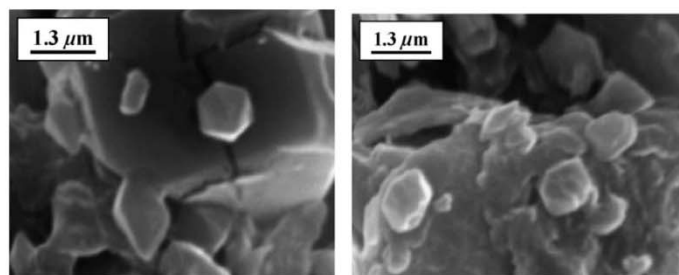


Fig. 8. Microstructure observed by SEM on a sample after DTA record at a heating rate of 30 °C min⁻¹.

on the heating rate, going from a two-dimensional growth for low heating rate ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) to a three-dimensional growth when the heating rate increases.

4.2. Non-isothermal treatment

Fig. 7 shows the plots of $\ln(\phi/T_p^2)$ and $\ln(\phi^n/T_p^2)$ versus $1/T_p$ according to Kissinger and Matusita equations, respectively. The activation energy calculated from the slope of the Kissinger plot is 622 kJ mol^{-1} , which is in good agreement with that of 599 estimated by the Ligeró method. According to Matusita equation, it is found that the parameter m is 1.4 for mullite formation in porcelain stoneware bodies. The growth morphology parameters n and m are both close to 1.5, which is an indication of a three-dimensional growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology, which is in agreement with the result obtained by the isothermal treatment. These results also indicate that the bulk nucleation is the dominant mechanism in mullite crystallisation and the crystal growth is controlled by diffusion from a constant number of nuclei as is usual in mullite ceramics.²² Fig. 8 shows the microstructure observed by SEM on a sample after DTA record at a heating rate of $30^\circ\text{C min}^{-1}$.

5. Conclusions

The crystallisation kinetic and growth mechanism of mullite crystals in a standard porcelain stoneware powder of composition 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz for tiles production have been investigated by DTA method. From the experimental results, the following conclusions can be drawn:

- The temperature of mullite crystallisation in the porcelain stoneware powder is around 985°C .
- The activation energies of mullite crystallisation in porcelain stoneware calculated by both isothermal (Ligeró method) and non-isothermal (Kissinger method) treatments are 599 and 622 kJ mol^{-1} , respectively.
- The values of the growth morphology parameters n and m are found to be $n = m \approx 1.5$ indicating that bulk nucleation is the dominant mechanism in mullite crystallisation and a three-dimensional growth of mullite crystals with polyhedron-like morphology controlled by diffusion from a constant number of nuclei.
- The value of the frequency factor, k_0 , is equal to $8.21 \times 10^{22}\text{ s}^{-1}$.

Acknowledgement

Financial support from the Spanish Science and Technology Ministry (Project MAT2003-02915) is gratefully acknowledged.

References

1. Chaudhuri, S. P. and Sarkar, P., Constitution of porcelain before and after heat-treatment. I. Mineralogical composition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**, 1035–1061.
2. Öztürk, A., Crystallization kinetics of fluorophosphates glasses. Part I. Effect of composition and heating rate. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 2623–2627.
3. Sung, Y. M. and Park, J. S., Sintering and crystallization of $(\text{SrO-SiO}_2)\text{-(SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2)$ glass-ceramics. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 5803–5809.
4. Weinberg, M. C., Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 1905–1909.
5. Lee, Y. K. and Choi, S. Y., Controlled nucleation and crystallization in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ glass. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 431–436.
6. Matusita, K., Sakka, S. and Matsui, Y., Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**, 961–966.
7. Wei, P. and Rongti, L., Crystallization kinetics of the aluminium silicate glass fiber. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **271**, 298–305.
8. Boccaccini, A. R., Khalil, T. K. and Blicher, M., Activation energy for the mullitization of a diphasic gel obtained from fumed silica and boehmite sol. *Mater. Lett.*, 1999, **38**, 116–120.
9. Campos, A. L., Silva, N. T., Melo, F. C. L., Oliveira, M. A. S. and Thim, G. P., Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **304**, 19–24.
10. Holm, J. L., Kaolinites–mullite transformation in different Al_2O_3 systems: thermo-analytical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1362–1365.
11. Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J. P. and Blanchart, P., The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceram. Int.*, 2001, **27**, 517–522.
12. Chen, Y. F., Wang, M. C. and Hon, M. H., Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 2389–2397.
13. Surinach, S., Baro, M. D., Clavaguera, M. T. and Clavaguera, N., Kinetic study of isothermal and continuous heating crystallization in $\text{GeSe}_2\text{-GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ alloy glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **58**, 209–217.
14. Ligeró, R. A., Vazquez, J., Casas-Ruiz, M. and Jiménez-Garay, R., A study of the crystallization kinetics of some Cu–As–Te glasses. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**, 211–215.
15. Bansal, N. P., Doremus, R. H., Bruce, A. J. and Moynihan, C. T., Kinetics of crystallization of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ glass by differential scanning calorimetry. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, 233–238.
16. Ray, C. S., Huang, W. and Day, D. E., Crystallization kinetics of a lithia silica glass. Effect of sample characteristics and thermal-analysis measurement techniques. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 60–66.
17. Augis, J. A. and Bennet, J. D., Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method. *J. Therm. Anal.*, 1978, **13**, 283–292.
18. Matusita, K., Sakka, S. and Matsui, Y., Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**, 961–966.
19. Matusita, K. and Sakka, S., Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry. *Phys. Chem. Glasses*, 1979, **20**, 81–84.
20. Matusita, K. and Sakka, S., Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis. Criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **38–39**, 741–746.
21. Matusita, K., Miura, K. and Komatsu, T., Kinetics of on-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses. *Thermochim. Acta*, 1985, **88**, 283–288.
22. Schneider, H., Okada, K. and Pask, J. A., *Mullite and Mullite Ceramics*. Wiley, Chichester, 1994, pp. 111–112.

VII.3. Publicación nº 3

J. Martín-Márquez, Á. G. De La Torre, M. A. G. Aranda, J. Ma. Rincón, M. Romero, Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware, Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) 1, 229-234



Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware

Jorge Martín-Márquez,[‡] Angeles G. De la Torre,[§] Miguel A. G. Aranda,[§] Jesús Ma Rincón,[‡] and Maximina Romero^{‡,‡}

[‡]Department of Building Construction Systems, Group of Glass and Ceramic Materials, Eduardo Torroja Institute for Construction Sciences-CSIC, 28033 Madrid, Spain

[§]Dept. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

Porcelain stoneware tile is a ceramic building material characterized by high technological properties, especially regarding water absorption, chemical and frost resistance, bending strength and abrasion resistance. Because mineralogy is one of the main factors affecting the mechanical properties of porcelain stoneware, a complete determination and quantification of the mineral and amorphous phases is of special importance in the study of porcelain stoneware tiles. In the present work, a reference industrial composition (50% kaolinitic clay, 40% feldspar, and 10% quartz) of porcelain stoneware tiles fired at different temperatures (400°–1400°C) was characterized by X-ray powder diffraction combined with quantitative full-phase analysis using the Rietveld method, including amorphous content. The green composition contained albite, microcline, and muscovite as fluxing agents, which start to decompose at low temperatures (400°–800°C range) and are completely dissolved above 1200°C. The mullite phase is formed from 1100° to 1230°C and at the latter temperature, quartz particles start to dissolve. Studies of mineralogical evolution have revealed that the high heating rate (45°–50°C/min) required in ceramic tile manufacture leads to significant differences in comparisons with whiteware ceramics fired at a lower heating rate (10°C/min). Thus, the formation of mullite in porcelain stoneware occurs at higher temperatures (1100°C) whereas the transformation of β -quartz to β -cristobalite does not take place. The experimental results of this study show that qualitative mineralogical analysis, based on the intensity of a particular diffraction peak for each crystalline phase, is a suitable methodology to obtain preliminary knowledge of mineralogical changes with temperature.

I. Introduction

PORCELAIN stoneware tile is a derived porcelain building material fabricated using a fast-firing cycle (the tiles are inside the furnace for no longer than 60–90 min) and characterized by a very compact microstructure and high technical characteristics.¹ Porcelain stoneware microstructure is of grain and bond type with large particles of filler (usually quartz) held together by a finer matrix, which is almost fully dense, composed of mullite crystals and a glassy phase.^{2–4} Porcelain stoneware tile has experienced an increase in production and sales in comparison to all other ceramic building materials, mainly due to its high technological properties, especially regarding water absorption, chemical and frost resistance, bending strength and abrasion resistance.

As a porcelain material, the mechanical properties of porcelain stoneware are affected by both its mineralogical composition and its microstructure. Thus, a complete determination and quantification of the mineral and amorphous phases is of special importance in the study of the performance of porcelain stoneware tiles. For years, conventional X-ray quantitative analysis methods, which are based on the calculation of the relative intensity of a selected diffraction line of a crystalline phase against the reference diffraction line of an internal standard, have been used for phase quantification in both porcelain^{5–8} and porcelain stoneware materials.⁹

On the other hand, the Rietveld method¹⁰ is currently the most useful tool to obtain direct quantitative phase analysis (QPA) of complex materials. Inherent advantages of this methodology have increased its application to mineralogical characterization of porcelains,^{11–15} porcelain stoneware materials,^{16–20} or other industrial materials such as cements.^{21–22} This methodology involves no standards, but the crystal structures of every crystalline phase in the sample must be known, as the process consists of the comparison between the measured and calculated powder diffraction patterns. QPA using the Rietveld method gives phase fractions normalized to 100% of crystalline phases and the amorphous/nondiffracting/nondefined crystalline content is usually not accounted for. However, the amorphous content included in a given crystalline sample may affect its final performance,²³ so its quantification is strongly recommended. The Rietveld methodology is also useful to indirectly determine the amorphous content by adding a suitable crystalline standard.²⁴

Knowledge of the mineralogical phase evolution on firing, from the early stages of sintering (lower temperatures) to the complete melting of fluxing agents and formation of new phases (higher temperatures), is of great importance for both understanding the technological properties of porcelain stoneware tiles and optimizing the fast-firing schedule. In the studies focused on porcelain stoneware tiles given above, the mineralogy has only been determined in bodies fired at high temperatures (1180°–1280°C). In more recent studies, Tarvornpanich *et al.*^{25,26} revisited the microstructural and mineralogical evolution resulting from the firing of single kaolinite clay, quartz, nepheline syenite, and soda–lime–silica glass and their mixtures (binary, ternary, and quaternary) to form conventional whiteware compositions (clay:flux:filler 50:25:25). Those investigations included some quenching experiments in which pellets were fired at various temperatures from 600° to 1200°C at a heating rate of 10°C/min. For quenching, after the furnace was heated to the specified firing temperature, specimens were taken from the furnace and immediately dropped in cold water. Although quenched experiments could be correlated to cooling in porcelain stoneware tile production, a heating rate of 10°C is slower than that of 45°–50°C/min required by the fast-firing process to ensure “cool-to-cool” in 60–90 min.

J. R. Hellmann—contributing editor

Manuscript No. 24825. Received June 5, 2008; approved October 31, 2008.

[‡]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: mromero@ietcc.csic.es

Table I. Mineralogical Composition (wt%) of Raw Materials

AR-2097-G Kaolinitic clay	FC-100 Feldspar	Quartz sand
70.6% kaolinite	65% microcline	Mainly quartz
12.7% muscovite	20% albite	Microcline as minor phase
10.6% quartz	13% quartz	
6.1% others	2% others	

The aim of the present work is the full quantitative mineralogical characterization of a standard porcelain stoneware body fired between 400° and 1400°C using a fast-firing process.

II. Experimental Procedure

The raw materials used in the present investigation were kaolinitic clay and feldspar (provided by Compañía Europea de Arcillas, S.A., Zaragoza, Spain) and designated hereafter as AR-2097-G and FC-100, respectively, and quartz sand (facilitated by IETec, CSIC). Table I displays their mineralogical composition provided by the suppliers (the method used for QPA is unknown). All the above materials were crushed, ground, and finally powdered to <160 µm before further use.

A standard composition for porcelain stoneware tile production was prepared by mixing 50 wt% kaolinitic clay, 40 wt% feldspar, and 10 wt% quartz.²⁷ Batches (300 g each) were prepared by milling the constituents with distilled water (1:1) for 30 min in a planetary ball mill using alumina balls as grinding media. The resulting slurry was oven-dried overnight at 110°C, powdered using a porcelain mortar and pestle, and sieved to pass through a 100 mesh (150 µm). Table II shows the chemical analysis obtained by X-ray fluorescence of the starting reference porcelain stoneware powder. SiO₂, Al₂O₃, and alkaline oxides (R₂O) are the main components (97.99 wt%) and the remaining 2.01 wt% is considered to be minor impurities.

The powder was moistened by spraying with distilled water (6.0 wt%), hand granulated, and uniaxially pressed at 40 MPa in a steel die. Disks 20 mm in diameter and 5 mm in height were formed from 3 g of powder. After drying in an oven at 110°C, the compacts were placed on alumina rollers in an electric furnace and fired between 400° and 1400°C following two different heating schedules. Thus, samples fired at temperatures lower than 1000°C were heated from room temperature to the required firing temperature at 50°C/min. On the other hand, samples fired at temperatures higher than 1000°C were heated from room temperature to 1000°C at 50°C/min, and from 1000°C to the specified firing temperature at ~20°C/min. In all cases, after being held for 15 min at the maximum temperature, the samples were cooled in the furnace at 50°C/min to room temperature.

Phase identification was carried out by X-ray diffraction (XRD, Philips X'PERT MPD, Eindhoven, The Netherlands) using CuKα radiation and operating at 50 kV and 30 mA. For XRD, powder samples (sieved <60 µm) were scanned in the 5°–75° (2θ) interval at a scanning speed of 0.5°/min. Table III lists the powder diffraction files, selected from the International Centre for Diffraction Data (PDF),²⁸ and used to identify the present crystalline phases.

For Rietveld analysis, finely powdered porcelain stoneware samples were mixed with ~30% high-purity calcined α-Al₂O₃

Table II. Chemical Analysis (wt%) of the Starting Porcelain Stoneware Powder

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
70.34	21.55	0.89	0.37	0.24	0.96	5.14	0.42	0.01	0.08

Table III. Powder Diffraction Files (PDF) Used to Identify the Crystalline Phases Present in Porcelain Stoneware Bodies Fired at Different Temperatures and ICSD Codes of the Crystal Structures Used to Perform Rietveld Quantitative Phase Analyses

Crystalline phase	PDF	ICSD
Kaolinite	06-0221	
Quartz	46-1045	63532
Microcline	19-0926	201601
Muscovite	06-0263	74608
Mullite	15-776	66263

(PDF 43-1484; ICSD 73725) as is the internal standard. The mixture was homogenized by hand milling for 5 min in an agate mortar with acetone.

Powder diffraction patterns suitable to perform Rietveld QPA were collected at room temperature using a Siemens D5000 (CuKα radiation) diffractometer (Munich, Germany) working at 40 kV and 30 mA. Intensities were collected by step scanning in the 10°–70° (2θ) range, with steps of 0.03° and a counting time of 8 s for each step. In order to minimize the preferred orientation effects and to enhance the average particle distribution, the samples were spun at 15 rpm during data collection. QPA was performed by means of the generalized structure analysis system suite of programs.²⁹ The Inorganic Crystal Structure Database codes for the crystal structure descriptions used for Rietveld QPA are given in Table III. When anisotropic vibration temperature factors were reported, these were converted to the corresponding isotropic values and introduced in the Rietveld analysis. The atomic parameters were not refined. The optimized parameters in the final refinements were background coefficients, cell parameters, zero shift error, peak shape parameters, preferred orientation (when appropriate), and phase fractions.

The microstructure of fired specimens was examined by scanning electron microscopy (SEM, Philips XPERT microscope) using an accelerate voltage of 20 kV. For analysis of phase assemblages and morphology, the fresh fracture surfaces were etched for 4 min in 15% HF solution, washed ultrasonically with distilled water and ethylic alcohol, dried and subsequently Au-Pd coated (Balzers SCD 050 sputter, Balzers, Liechtenstein). Secondary electron images were used for microstructural examination.

III. Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray powder patterns of the standard porcelain stoneware body after firing between 400° and 1400°C. All the peaks due to a given phase have been labeled. At 400°C, the main mineralogical phases of the raw materials are identifiable. The intensity of peaks resulting from kaolinite decrease after firing at 500°C because of its transformation to metakaolinite by loss of –OH groups from its structure, which is complete at 800°C. Albite and microcline phases, constituents of FC-100 feldspar, remain in the fired body up to 1100°C (partial melting) and are completely melted at 1200°C, which is in agreement with the results of former studies on melting in the albite–quartz system³⁰ and on heating nepheline syenite.²⁵ Quartz is present at all firing temperatures, although the intensity of peaks decreases above 1100°C, indicating a partial dissolution concomitant with the formation of the liquid phase. In the earlier investigation of the mineralogical evolution of clay-based ceramics, Tarvornpanich *et al.*²⁵ clearly detected α-cristobalite after holding quartz for 3 h at 1300°C, and cooling slowly to room temperature. However, in the present study, α-cristobalite is not distinguishable in the diffractogram of the porcelain stoneware body after firing at 1300°C, probably due to the fast-firing feature of the process. Finally, mullite is detected in the pattern of the porcelain stoneware body fired above 1100°C, whereas Tarvornpanich *et al.* found mullite formation at 1000°C in binary mixtures

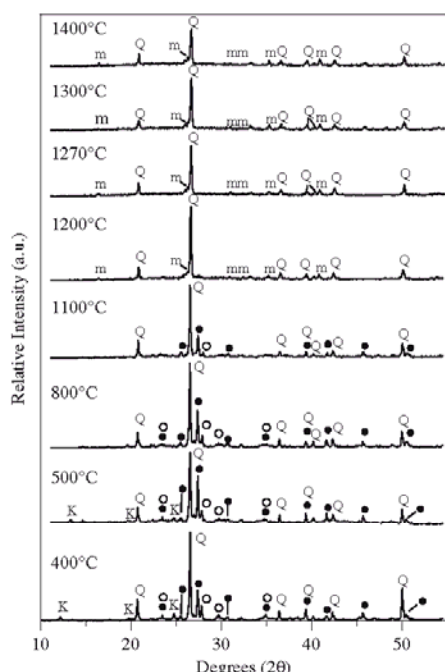


Fig. 1. X-ray diffractograms of a standard stoneware body fired in the 400°–1400°C interval. Q, quartz; K, kaolinite; ●, microcline; ○, albite; m, mullite.

of kalonite clay and nepheline syenite. This discrepancy may also be explained by the higher heating rate used in the fast-firing process.

The qualitative mineralogical evolution occurring during firing in the 400°–1400°C interval was estimated by following the intensity of a particularly strong and nonoverlapped diffraction peak for each crystalline phase. The diffraction lines of quartz at 3.359 Å (101), mullite at 1.526 Å (210), and albite at 3.199 Å (220) were selected. The development of an amorphous phase was estimated from the baseline. This study was not applicable to microcline due to preferred orientation.

Figures 2–4 show the evolution of the measured intensities of these selected peaks as a function of temperature. In Fig. 3, the derived amorphous content is also included. Albite decreases from 400°C and leads to an amorphous phase, which substantially increases above 1000°C, corresponding to a clear decrease of quartz by dissolution in the liquid phase. Crystalline mullite is first detected at 1110°C and increases up to 1400°C.

Rietveld QPA, including amorphous content, was performed on porcelain stoneware samples fast fired at 1000°, 1100°, 1200°, 1230°, 1260°, 1270°, 1300°, and 1400°C. In order to determine indirectly the amorphous content, the procedure described in De

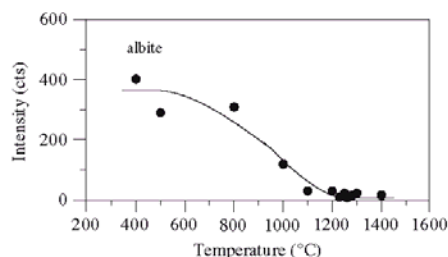


Fig. 2. Intensity of albite diffraction peak (220) as a function of temperature.

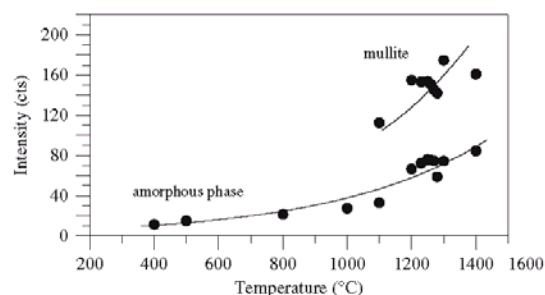


Fig. 3. Intensity of mullite diffraction peak (210) and derived amorphous phase as a function of temperature.

la Torre *et al.*²⁴ was followed. Figure 5 gives the Rietveld plot of the porcelain stoneware sample fired at 1260°C and mixed with α - Al_2O_3 , as an example of the series, where the main peaks chiefly due to a given phase have been labeled.

Table IV shows the evolution of phases on firing for the standard porcelain stoneware composition. It should be noted that the amorphous content, given in Table IV, includes the glassy phase together with nondiffraction phases such as intrinsic defects or grain-boundary regions.

Albite (≈ 8 wt% in the green body) and muscovite (≈ 6.35 wt% in the green body) show a similar behavior. They partially breakdown at 1000°C and are totally dissolved at 1100°C. Microcline (≈ 26 wt% in the green body) starts to decrease around 800°C and totally dissolves in the melt above 1200°C. As a result, the percentage of the amorphous phase continuously increases from 800° up to 1230°C because of the partial dissolution of albite, muscovite, and microcline. In the 1230°–1300°C range, the formation of the amorphous phase reaches a constant value due to the complete melting of fluxing agents. Above 1300°C, the amorphous phase starts to increase again owing to the partial dissolution of quartz particles in the formed glassy phase. The mullite phase is first detected in the porcelain stoneware sample fast fired above 1000°C and increases up to 1230°C. In the 1230°–1400°C interval the percentage of mullite remains constant.

It is necessary to point out that qualitative curves, shown in Figs. 2–4, present a similar trend to the results obtained from Rietveld analysis. This indicates that qualitative analysis is a suitable methodology for preliminary knowledge of mineralogical changes with temperature.

According to its main components, the composition of the starting porcelain stoneware powder (Table II) can be represented within the SiO_2 – Al_2O_3 – K_2O ternary system³¹ in Fig. 6 with the point labeled with a P. Moreover, by considering that the contribution of nondiffraction phases to the amorphous phase is negligible and hence, the overall amorphous phase determined by the Rietveld method is owing to a glassy phase, the

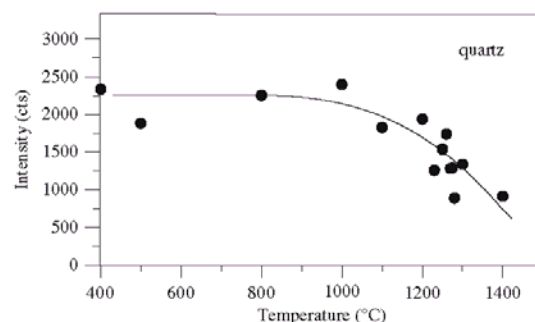


Fig. 4. Intensity of quartz diffraction peak (101) as a function of temperature.

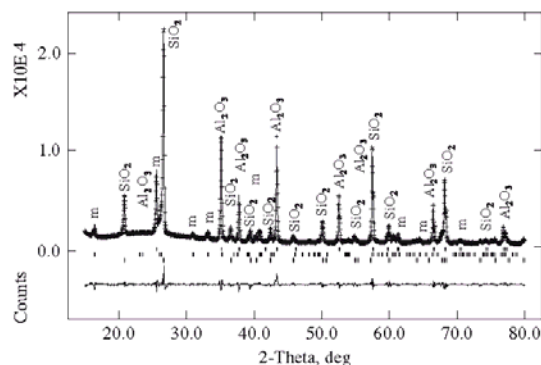


Fig. 5. Rietveld plot for porcelain stoneware sample fired at 1260°C with α - Al_2O_3 added as an internal standard to perform amorphous quantitative phase analysis. Bragg peaks from bottom to top: SiO_2 , mullite (m), and Al_2O_3 .

chemical composition of such a phase can be calculated from Tables II and IV. The composition of the glassy phases developed after firing at 1230°C (approximately 71 wt% SiO_2 , 19 wt% Al_2O_3 , and 10 wt% R_2O) and 1400°C (approximately 73 wt% SiO_2 , 18 wt% Al_2O_3 , and 9 wt% R_2O) are represented in Fig. 6 by the points labeled as L_1 and L_2 , respectively.

On the other hand, the ratio of Si to Al in the crystalline phase can be calculated from Table IV (73.38/26.62 at 1230°C and 70.19/29.81 at 1400°C) and the points are represented in Fig. 6 as Si/Al_1 and Si/Al_2 , respectively. Furthermore, the proportions of amorphous to crystalline phases have been determined using Rietveld QPA results (61.5/38.5 at 1230°C and 67/33 at 1400°C). Therefore, the composition of the porcelain stoneware body can be located within the SiO_2 – Al_2O_3 – K_2O system (points labeled as RM_1 and RM_2 , respectively) by applying the lever rule.³² It can be seen that the data obtained from the chemical analysis agree with those achieved using the Rietveld method.

The mineralogical composition of porcelain stoneware bodies fast fired in the 1230–1300°C interval was found to be approximately 61% glassy phase, 24% quartz, and 14% mullite (Table IV). This composition concurs with the typical mineralogical composition of commercial porcelain stoneware tiles, which commonly is 55%–65% glassy phase, 20%–25% quartz, and 12%–16% mullite.⁸ The percentage of mullite formed is slightly below 19.4%, which is the maximum amount of mullite that could be formed on firing using the assumption that all the kaolinite contained in the green composition is transformed to mullite. This difference in mullite formation is due to the fast-firing process used for porcelain stoneware production. Most of the reactions occurring during firing are kinetically governed processes³³ that do not reach thermodynamic equilibrium during fast firing. Nevertheless, upon comparing the theoretical value with the experimental data, it is shown that the proportion of crystallized mullite is ~72% of the amount that could be

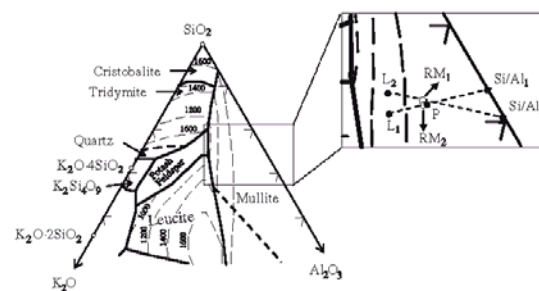


Fig. 6. Details of the SiO_2 – Al_2O_3 – K_2O ternary system.

stoichiometrically formed from the kaolinitic clay and this value is above the data reported by other studies on porcelain stoneware.³⁴

Another way to evaluate mullite crystallization is to use the mullite formation index (MFI) given by the ratio between the experimentally determined quantity (M_{exp}) and the potential mullite (M_{pot}). The latter is calculated by assuming that all the alumina in the body can be converted into mullite during firing:

$$\text{MFI} = M_{\text{exp}}/M_{\text{pot}} = 0.718 M_{\text{exp}}/\text{Al}_2\text{O}_3$$

The MFI values obtained after fast firing above 1230°C are around 0.48, indicating that only half of the mullite phase that could potentially be generated from raw materials upon firing is actually formed. This value is in good agreement with data reported by other studies on porcelain stoneware.^{9,35–37}

Figure 7 shows SEM images of the standard porcelain stoneware body after firing in the 500–1400°C interval. Bodies fired from 500° to 1000°C (Figs. 7(a) and (b)) show a typical under-firing ceramic microstructure with high-interconnected porosity. The general microstructure consists of angular quartz particles, clay-derived agglomerates, and a fine matrix of decomposed clay, feldspar, and quartz. Tarvornpanich *et al.*²⁶ have sketched the microstructure of a standard whiteware fired at 600°C as quartz and feldspar grains surrounded by clay relicts, without observing the fine matrix of decomposed clay, feldspar, and quartz detected in the present study, and this might be due to the greater particle size distribution in their formulation (the powder was passed through a 212 μm sieve instead of the 160 μm sieve used in the present study). They have also detected primary mullite in clay relict agglomerates and secondary mullite from feldspar/clay relict particles after firing at 1000°C. The lack of mullite crystals in the standard porcelain stoneware body fired at 1000°C may possibly be due to the higher heating rate and lower holding time used in the fast-firing process. At 1100°C (Fig. 7(c)) the general microstructure is comprised of pure clay and clay–feldspar relicts together with rounded quartz particles. Although Rietveld analysis allowed the quantification of 3.6(3) wt% of mullite at this firing temperature, its formation is not visible by SEM, likely due to the small size of the first developed mullite crystals. The microstructure of the sample fired at 1200°C

Table IV. Rietveld Quantitative Phase Analysis Results, Including Amorphous Content, for Porcelain Stoneware Body Fired at Different Temperatures

	Temperature (°C)						
	1000	1100	1200	1230	1260	1300	1400
Amorphous phase	44.2 (7)	52.8 (6)	56.9 (3)	61.5 (3)	61.2 (3)	61.4 (3)	67.0 (5)
Quartz	29.3 (2)	28.2 (2)	27.7 (2)	24.1 (1)	24.2 (1)	24.6 (1)	19.3 (3)
Microcline	17.8 (3)	15.5 (4)	3.2 (3)	—	—	—	—
Albite	3.3 (3)	—	—	—	—	—	—
Muscovite	5.3 (4)	—	—	—	—	—	—
Mullite	—	3.6 (3)	12.2 (3)	14.4 (2)	14.5 (2)	14.0 (2)	13.7 (2)

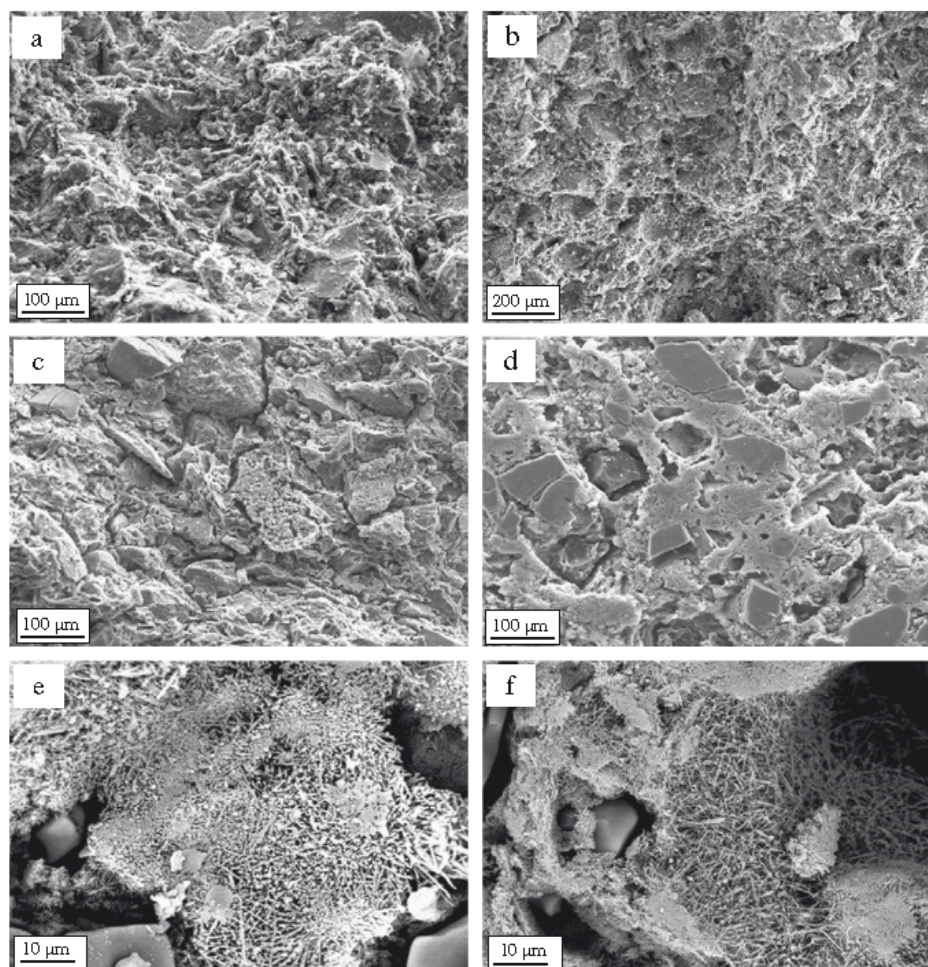


Fig.7. Scanning electron microscopic images of a standard porcelain stoneware body fast fired at: (a) 500°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, and (f) 1400°C.

(Fig. 7(d)) is more compact than that observed at lower temperatures because of the liquid phase formed from the fluxing agents and secondary mullite crystals with needle shape are clearly identified by SEM (Figs. 7(e) and (f)). A deeper study on the microstructural evolution on firing in porcelain stoneware will be presented in a forthcoming publication.

IV. Conclusions

A mixture of 50% kaolinitic clay, 40% feldspar, and 10% quartz was selected as a representative composition of commercial porcelain stoneware tiles produced via a fast-firing process. Mineralogical evolution revealed that the high heating rate (45° 50°C/min) required in ceramic tile manufacture leads to significant differences from that in whiteware ceramics fired at a lower heating rate (10°C/min). Thus, the formation of mullite occurs at higher temperatures (1100°C) whereas the transformation of β -quartz to β -cristobalite does not take place.

After the qualitative and quantitative characterization of mineral and amorphous phases present in the body after firing in the 400° 1400°C interval, the following conclusions can be made:

- (1) The fluxing constituents (albite, microcline, and muscovite) start to decompose at low temperatures (400° 800°C interval) and are totally dissolved above 1200°C.
- (2) Quartz particles start to dissolve in the formed glassy phase around 1230°C.
- (3) As result of the former remarks, the amorphous phase continuously increases in the complete temperature interval studied.
- (4) Mullite is first detected in the porcelain stoneware sample fast fired above 1000°C and increases up to 1230°C. At higher temperatures, the percentage of mullite remains constant.
- (5) The mineralogical composition of porcelain stoneware bodies fast fired in the 1230° 1240°C range was found to be approximately 61% glassy phase, 24% quartz, and 14% mullite.
- (6) Because of the fast-firing process, the percentage of mullite formed is ~72% of the maximum amount of mullite that could be formed during firing based on the assumption that all the kaolinitic clay contained in the green composition is transformed into mullite.
- (7) For the same reason, the MFI values obtained after fast firing above 1230°C are around 0.48, indicating that only half of the mullite that could potentially be generated from raw materials during firing, is actually formed.

The experimental results of this study show that qualitative mineralogical analysis, based on the intensity of a particular diffraction peak for each crystalline phase, is a suitable methodology to obtain preliminary knowledge of mineralogical changes with temperature.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Compañía Europea de Arcillas S.A., for providing raw materials.

References

- ¹L. Barbieri, L. Bonfatti, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, and D. Settembre, "Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties in Fully Vitrified Stoneware", pp. 99–105 in *Ceramics: Charting the Future*, Vol. 3A, Edited by P. Vincenzini. Techna Srl, Modena, 1995.
- ²W. E. Lee and W. M. Rainforth, *Ceramic Microstructures*. Chapman & Hall, UK, 1995.
- ³Y. Iqbal and W. E. Lee, "Fired Porcelain Microstructure Revisited," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [12] 3584–90 (1999).
- ⁴G. P. Souza, E. Rambaldi, A. Tucci, L. Esposito, and W. E. Lee, "Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [10] 1959–66 (2004).
- ⁵S. P. Chaudhuri, "Influence of Mineralizers on the Constitution of Hard Porcelain: I. Mineralogical Compositions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53** [2] 169–71 (1974).
- ⁶K. Hamano, Y. H. Wu, Z. Nakagawa, and M. Hasegawa, "Effect of Grain Size of Quartz on Mechanical Strength of Porcelain Bodies," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [2] 153–7 (1991).
- ⁷Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi, and E. Kato, "Vitrification of Whiteware Bodies in Alumina Feldspar Kaolin System," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [5] 737–43 (1992).
- ⁸S. P. Chaudhuri and P. Sarkar, "Constitution of Porcelain before and after Heat-Treatment. I: Mineralogical Composition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** [10] 1031–5 (1995).
- ⁹M. Dondi, G. Ercolani, C. Melandri, C. Mingazzini, and M. Marsigli, "The Chemical Composition of Porcelain Stoneware Tiles and Its Influence on Microstructural and Mechanical Properties," *Interceram*, **48**, 75–83 (1999).
- ¹⁰H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65–71 (1969).
- ¹¹J. M. Amigó, J. V. Clausell, V. Esteve, J. M. Delgado, M. M. Reventós, L. E. Ochando, T. Debaerdemaeker, and F. Martí, "X-Ray Powder Diffraction Phase Analysis and Thermomechanical Properties of Silica and Alumina Porcelains," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [1] 75–81 (2004).
- ¹²K. Dana and S. K. Das, "Partial Substitution of Feldspar by B.F. Slag in Triaxial Porcelain: Phase and Microstructural Evolution," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [15–16] 3833–9 (2004).
- ¹³A. H. de Aza, A. G. De la Torre, M. A. G. Aranda, F. J. Valle, and S. de Aza, "Rietveld Quantitative Analysis of Buén Retiro Porcelains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [3] 449–54 (2004).
- ¹⁴T. Tarvornpanich, G. P. Souza, and E. W. Lee, "Microstructural Evolution on Firing Soda Lime Silica Glass Fluxed Whitewares," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5] 1302–8 (2005).
- ¹⁵A. Karamanov, E. Karamanova, A. M. Ferrari, F. Ferrante, and M. Pelino, "The Effect of Fired Scrap Addition on the Sintering Behaviour of Hard Porcelain," *Ceram. Int.*, **32** [7] 727–32 (2006).
- ¹⁶L. Esposito, A. Salem, A. Tucci, A. Gualtieri, and S. H. Jazayeri, "The Use of Nepheline Syenite in a Body Mix for Porcelain Stoneware Tiles," *Ceram. Int.*, **31** [2] 233–40 (2005).
- ¹⁷Y. Pontikes, A. Christogerou, and G. N. Angelopoulos, "Use of Scrap Soda Lime Silica Glass in Traditional Ceramics," *Glass Technol.*, **46** [2] 200–6 (2005).
- ¹⁸S. Ferrari and A. F. Gualtieri, "The Use of Illitic Clays in the Production of Stoneware Tile Ceramics," *Appl. Clay Sci.*, **32** [1–2] 73–81 (2006).
- ¹⁹A. Tucci, E. Rambaldi, and L. Esposito, "Use of Scrap Glass as Raw Material for Porcelain Stoneware Tiles," *Adv. Appl. Ceram.*, **105** [1] 40–5 (2006).
- ²⁰A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, and E. Rambaldi, "New Body Mixes for Porcelain Stoneware Tiles with Improved Mechanical Characteristics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [2–3] 1875–81 (2007).
- ²¹A. G. De la Torre, A. Cabeza, A. Calvente, S. Bruque, and M. A. G. Aranda, "Full Phase Analysis of Portland Clinker by Penetrating Synchrotron Powder Diffraction," *Anal. Chem.*, **73** [2] 151–6 (2001).
- ²²A. G. De la Torre and M. A. G. Aranda, "Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements," *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1169–76 (2003).
- ²³A. Fernández-Jiménez, A. G. De la Torre, A. Palomo, M. G. López-Olmo, M. Alonso, and M. A. G. Aranda, "Quantitative Determination of Phases in the Alkali Activation of Fly Ash. Part I: Potential Ash Reactivity," *Fuel*, **85** [5–6] 625–34 (2006).
- ²⁴A. G. De la Torre, S. Bruque, and M. A. G. Aranda, "Rietveld Quantitative Amorphous Content Analysis," *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 196–202 (2001).
- ²⁵T. Tarvornpanich, G. P. Souza, and W. E. Lee, "Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux and Quartz Filler," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [7] 2264–71 (2008).
- ²⁶T. Tarvornpanich, G. P. Souza, and W. E. Lee, "Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics II: Ternary and Quaternary Mixtures of Clay, Flux and Quartz Filler," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [7] 2272–80 (2008).
- ²⁷J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, and M. Romero, "Effect of Firing Temperature on Sintering of Porcelain Stoneware Tiles," *Ceram. Int.*, **34** [8] 1867–73 (2008).
- ²⁸Powder Diffraction File Release 2000, Data Sets 1–50 plus 70–88 PDF*, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>.
- ²⁹A. C. Larson and R. B. Von Dreele, Los Alamos National Lab. Rep. No. LA-UR-86-748, Los Alamos. GSAS program, <http://public.lanl.gov:80/gsas/>.
- ³⁰A. G. Simakin and J. Ma. Rincón, "Structural Thermodynamic Model of the Melt in the System Albite (NaAlSi₃O₈) Quartz (SiO₂) [Ab-Q]," *Phys. Chem. Glasses*, **43** [4] 187–8 (2002).
- ³¹E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, "System SiO₂-Al₂O₃-K₂O", p. 156 in *Phase Diagrams for Ceramists*. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.
- ³²C. G. Bergeron and S. H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- ³³W. M. Carty and U. Senapati, "Porcelain Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behaviour," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [1] 3–20 (2004).
- ³⁴E. Sánchez, M. J. Orts, J. García-Tena, and V. Cantavella, "Porcelain Tile Composition Effect on Phase Formation and End Products," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **80** [6] 43–9 (2001).
- ³⁵A. Gislimberti, R. D. Maschio, M. P. Campolo, and S. Primio, "Porcelain Stoneware. Correlation between Chemical Physical Properties of the Raw Materials and Technological Characteristics of the Final Product: Durability and Mechanical Strength," *Ceram. Acta*, **9**, 46–7 (1998).
- ³⁶E. Sánchez, J. García, A. Barba, and C. Feliú, "Effect of Porcelain Tile Raw Materials Composition on Pressing Behaviour of the Resulting Spray Dried Powder," *Ceram. Acta*, **9**, 44–5 (1998).
- ³⁷E. Sánchez, M. J. Orts, J. García, and R. de Lamus, "Effect of Porcelain Tile Raw Materials Compositions on the Arising Phases in Firing," *Ceram. Acta*, **9**, 205–7 (1998). □

VII.4. Publicación nº 4

J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 7, 1599-1607

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1599–1607

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies

Jorge Martín-Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero*

Group of Glass and Ceramic Materials, Department of Building Construction Systems, Eduardo Torroja Institute for Construction Sciences-CSIC,
28033 Madrid, Spain

Received 9 July 2009; received in revised form 3 December 2009; accepted 4 January 2010
Available online 18 January 2010

Abstract

Microstructural evolution on heating was investigated in a reference industrial composition (50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz) of porcelain stoneware, fast fired at different temperatures (500–1400 °C). The evolution of mullite crystals, regarding shape and size progress, was examined by scanning electron microscopy (SEM). The proportion of Type I mullite crystals decreases with firing temperature and simultaneously, the size of crystals increases, reaching the maximum value of aspect ratio (3:1) at 1400 °C. Type II and Type III secondary mullite needles increase with temperature in both number and length, which leads to an increase in the aspect ratio from 5:1 to ~20:1 in Type II crystals and from ~33:1 to 50:1 in Type III mullite needles. Finally, clusters of Type III mullite fibres are observed in porcelain stoneware samples fast fired in the 1250–1280 °C interval.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mullite; Porcelain stoneware; Microstructure; Electron microscopy; Traditional ceramics

1. Introduction

Porcelain stoneware tile is a vitrified ceramic building material used extensively for floor pavement and wall covering in both indoor and outdoor applications. Porcelain stoneware is characterized by its high technological properties, such as low water absorption (<0.5%) and high bending strength (>35 MPa), as well as exceptional aesthetic appearance. These excellent properties have caused ceramic tile factories to multiply production and increase sales of porcelain stoneware significantly compared to all other ceramic building materials.

Commercial porcelain stoneware tiles are produced by fast single firing (60–90 min cold to cold) of a triaxial ceramic composition. A typical porcelain stoneware body is composed of 40–50 wt.% kaolinitic clay, 35–45 wt.% feldspar and 10–15 wt.% quartz sand.¹ Kaolinitic clay promotes mullite formation on firing and simultaneously it confers plasticity on the green paste facilitating shape-forming operations. Feldspar is a low melting mineral and acts as a flux during firing, giving rise to a liquid phase, which improves the growth of mullite crystals, as well as facilitating densification of the ceramic body through

filling interconnected pores. Quartz is used as a filler and reduces deformation and shrinkage of fired bodies.

The unfired body is comprised of different micro-regions of varying composition, including quartz particles, clay agglomerates and feldspar-enriched regions. After firing, porcelain stoneware shows a typical grain and bond porcelain microstructure with coarse quartz particles held together by a finer matrix consisting of mullite crystals and a glassy phase.² Depending on the micro-region from which they develop, mullite crystals have varying shapes and sizes in the fired microstructure. Pure clay agglomerate relicts lead to fine cuboidal crystals (termed primary mullite since they form at the lowest temperatures), whereas those regions in which feldspar particles were well mixed with kaolinitic clay or where feldspar has gone through clay agglomerates form elongated needle-shaped crystals termed secondary mullite (since they form later in the firing process). Cuboidal primary mullite crystals formed from pure kaolinitic clay are surrounded by a highly viscous matrix. Mass transport for free growth of these crystals is limited and primary mullite shows a low aspect ratio (1–3:1). Mullite crystals derived from feldspar-penetrated clay relicts find a less viscous environment since feldspar develops a fluid liquid phase at low temperatures. The growth of these crystals is easier, so they achieve a high aspect ratio (3–10:1). Finally, mullite needles formed from areas of mixes of fine clay, feldspar and quartz

* Corresponding author. Tel.: +34 91 302 04 40; fax: +34 91 302 07 00.
E-mail address: mromero@ietcc.csic.es (M. Romero).

show a very high aspect ratio (30–40:1) since they are surrounded by a more fluid liquid enriched in alkalis, which favours the fast growth of crystals. Iqbal and Lee^{2,3} highlight that a new notation, considering the aspect ratio, was necessary for mullite crystals formed in porcelain materials. They suggest Type I for cuboidal low aspect (1–3:1) primary mullite, Type II for high aspect ratio (3–10:1) secondary mullite and Type III for very high aspect ratio (30–40:1) secondary mullite needles.

The main difference between porcelain and porcelain stoneware lies in their firing schedule, with lower heating rate in porcelain (10 °C/min) than in porcelain stoneware (50 °C/min) processing. Consequently, the microstructure evolution on firing should be different since both crystallized fraction and shape of mullite crystals are very dependent on the heating rate.⁴ The microstructural evolution regarding shape and size progress of mullite crystals on firing has been investigated in kaolin^{5–7} and triaxial porcelains.^{2,8,9} However, as for porcelain stoneware tiles, the literature on microstructural investigation is limited to describing mainly porosity evolution^{10–16} or phases assemblages.^{17–18} To the author's knowledge, a study concerning aspect ratio changes in mullite crystals on heating has not been carried out in porcelain stoneware bodies. Such a study is needed because enhanced strength and toughness have been reported in porcelains containing increased amounts of high aspect ratio mullite crystals.¹⁹ A better knowledge of the microstructure on firing porcelain stoneware tiles will lead to the optimization of firing process and properties of end-products.

The aim of this paper is to examine the microstructural evolution in a conventional porcelain stoneware body, representative of the industrial production, taking into consideration the aspect ratio changes of mullite crystals on firing.

2. Materials and methods

Raw materials used in the present investigation were kaolinitic clay and feldspar (provided by Compañía Europea de Arcillas, S.A. and designed as AR-2097-G and FC-100 respectively), and quartz sand (facilitated by IETec, CSIC). Chemical and mineralogical compositions of all raw materials were given in a previous paper.²⁰ All the above materials were crushed, ground and finally powdered to <160 µm prior to further use.

A typical porcelain stoneware tile composition denoted PSW was prepared by mixing 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz. Batches (300 g each) were prepared by milling the constituents with distilled water (1:1) for 30 min, in a planetary ball mill and using alumina balls as grinding media. The slurry was oven-dried overnight at 110 °C, powdered in a porcelain mortar and pestle, and sieved to pass—100 mesh (150 µm). Table 1 collects the chemical composition of the as-mixed batch.

The resulting powder was moistened by spraying with distilled water (6 wt.%) and uniaxially pressed at 40 MPa in a steel die. Discs of 20 mm diameter and 5 mm height were shaped from 3 g of powder. After drying in an oven at 110 °C the compacts were placed on alumina rollers in an electric furnace and fired between 400 and 1300 °C following two different heating schedules. Thus, samples fired at temperatures lower than 1000 °C were heated from room temperature to the required fir-

Table 1

Chemical composition of the as-mixed porcelain stoneware batch.

Oxide	Wt. %
SiO ₂	66.88
Al ₂ O ₃	20.49
Fe ₂ O ₃	0.84
CaO	0.35
MgO	0.22
Na ₂ O	0.91
K ₂ O	4.89
TiO ₂	0.40
P ₂ O ₅	0.08
Loss on ignition	4.94

ing temperature at 50 °C/min. On the other hand, samples firing at temperatures higher than 1000 °C were heated from room temperature to 1000 °C at 50 °C/min, and from 1000 °C to the firing temperature at ~20 °C/min. In all cases, after holding for 15 min at the maximum temperature, the samples were cooled inside the furnace at 50 °C/min to room temperature.

Quantitative full-phase analyses of fired samples using the Rietveld method and including amorphous content were reported previously.²¹ Table 2 shows quantification of all phases in samples fired from 1000 to 1400 °C.

Phase assemblages and microstructure of fired specimens was examined by scanning electron microscopy (SEM) in a Philips XPERT microscope using an accelerate voltage of 20 kV. For analysis of phase assemblages and morphology, the fresh fracture surfaces were etched for 4 min in 15% HF solution, washed ultrasonically with distilled water and ethylic alcohol, dried and subsequently Au–Pd coated in a Balzers SCD 050 sputter. Secondary electron images (SEI) and backscattered electron images (BSI) were used for microstructural examination. Semi-quantitative analyses of different phases were obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) by using a Link eXL detector provided by a beryllium (Be) window.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows micrographs of PSW fired at 500 °C. The low magnification SEI shows a typical underfiring ceramic microstructure with high-interconnected porosity. At that temperature, kaolinite transforms to metakaolinite by removing the hydroxyl groups as observed by differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) in previous studies.^{20–23} The flaky nature typical of kaolin particles is not observed, nevertheless clay agglomerates could be distinguished by high aluminium peaks and lack of potassium peaks in their EDS analysis. EDS also allows differentiating feldspar particles with higher potassium content, quartz grains with high silicon peaks and a fine matrix of clay, feldspar and quartz. All EDS spectra show Au and Pd peaks, which are due to the Au–Pd coating performed to improve SEM observations. A similar microstructure is also observed in PSW bodies fired in the 800–1000 °C temperature interval.

Microstructural changes start to be perceptible in PSW fast fired at 1100 °C (Fig. 2). At this temperature, two types of

Table 2

Rietveld quantitative phase analysis results including amorphous content for porcelain stoneware body fired at different temperatures.

	Temperature (°C)						
	1000	1100	1200	1230	1260	1300	1400
Mullite	–	3.6	12.2	14.4	14.5	14.0	13.7
Quartz	29.3	28.2	27.7	24.1	24.2	24.6	19.3
Feldspar	21.1	15.5	3.2	–	–	–	–
Amorphous phase	44.2	52.8	56.9	61.5	61.2	61.4	67.0
Others	5.3	–	–	–	–	–	–

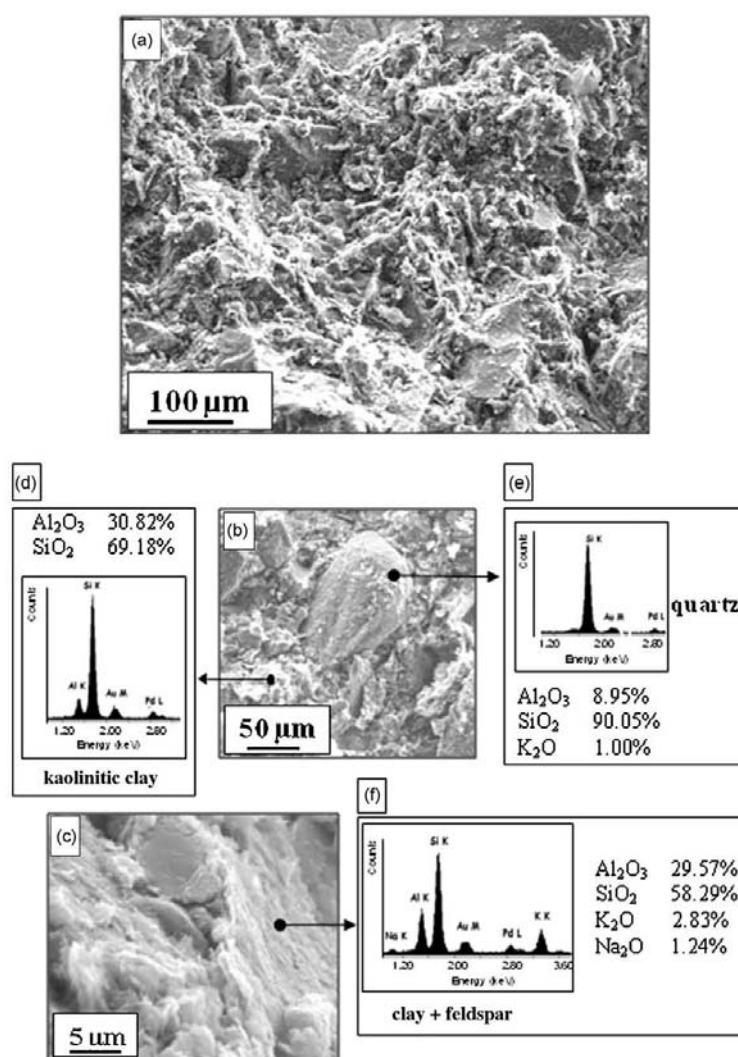


Fig. 1. SEM/SE images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired at 500 °C. (a) Typical underfiring ceramic microstructure with high-interconnected porosity; (b) clay agglomerate and quartz particle; (c) clay + feldspar agglomerates. EDS and semi-quantitative analysis of (d) clay agglomerates; (e) quartz grains and (f) clay + feldspar agglomerates.

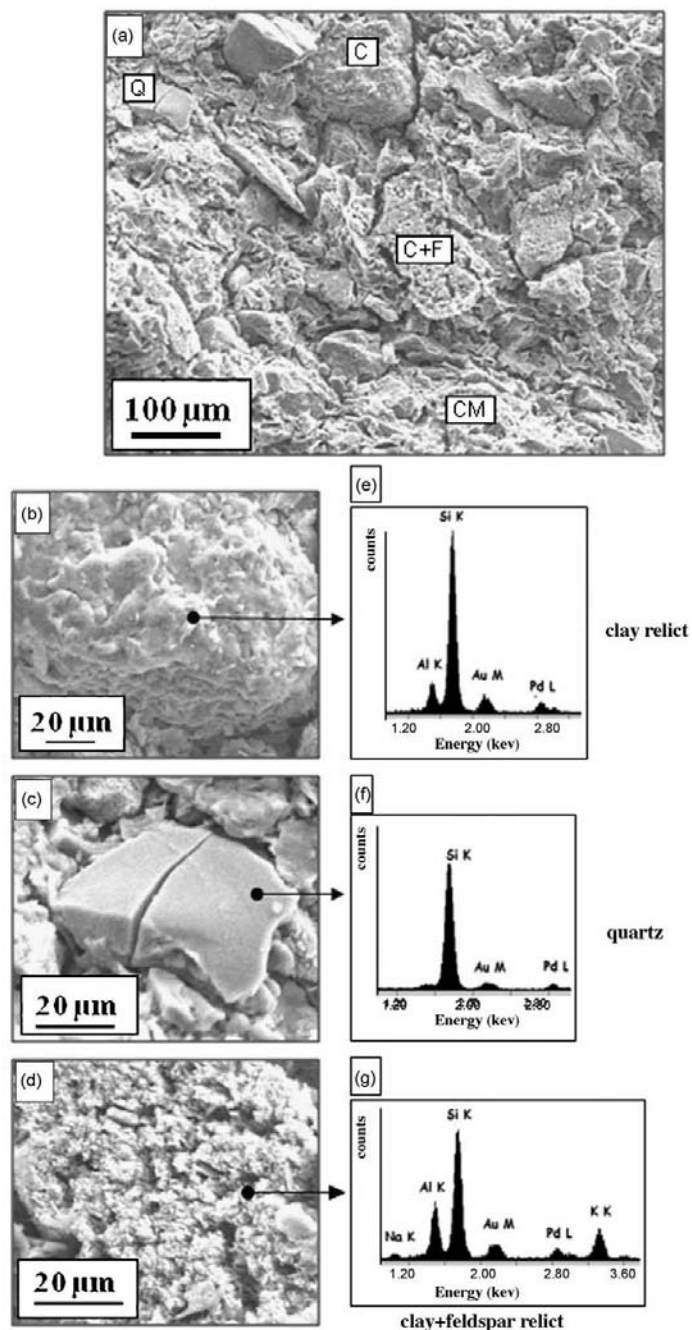


Fig. 2. SEM/SE images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired at 1100 °C. (a) Q: quartz, C: pure clay relict, CF: clay-feldspar relicts and CM: ceramic matrix; (b) pure clay relict; (c) quartz particle and (d) clay-feldspar relicts. EDS of (e) pure clay relict; (f) quartz particle and (g) clay-feldspar relicts.

agglomerates are differentiated. Granular agglomerates composed only by silica and alumina are commonly termed as pure clay relicts and correspond to regions where pure clay was located in the green body. Higher contrast agglomerates contain alkaline elements (revealed by EDS). They correspond to the so-called clay–feldspar relicts, because they are associated with clay relicts in which feldspar has penetrated. The edges of quartz particles are rounded, indicating their partial dissolution in the incipient liquid phase formed at that temperature.²⁰ Some of these quartz particles show micro-cracks, likely due to both the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation of quartz crystals taking place at $\sim 573^\circ\text{C}$ during the heating–cooling process and to the relaxation of micro-stresses originated between quartz grains and the surrounding glassy phase by the differences in their thermal expansion coefficients ($\alpha \sim 23 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ for quartz and $\alpha \sim 3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ for the glassy phases) in the $20\text{--}750^\circ\text{C}$ tem-

perature interval.²⁴ Quartz grains and different agglomerates are surrounded by a ceramic matrix comprised of a mixture of fine grains of quartz, feldspar and kaolinitic clay. Though Rietveld analysis allowed the quantification of a 3.6 wt.% of mullite phase at 1100°C (Table 2), its formation is not yet revealed by SEM, likely due to the small size of the first developed mullite crystals.

The microstructure of the PSW body fast fired at 1200°C (Fig. 3) depicts the typical features of a well-fired ceramic body in which all the physical transformations and chemical reactions between the original raw materials have taken place. It is clearly observed the presence of many areas, which composition, as determined by EDS analysis (Fig. 3b and d), is similar to the potassium feldspar used in the PSW body composition. Rietveld quantification at 1200°C (Table 2) had shown lower feldspar content (3.2%) and PSW is mainly composed by quartz, mullite and amorphous phase. Thus, such regions should correspond to

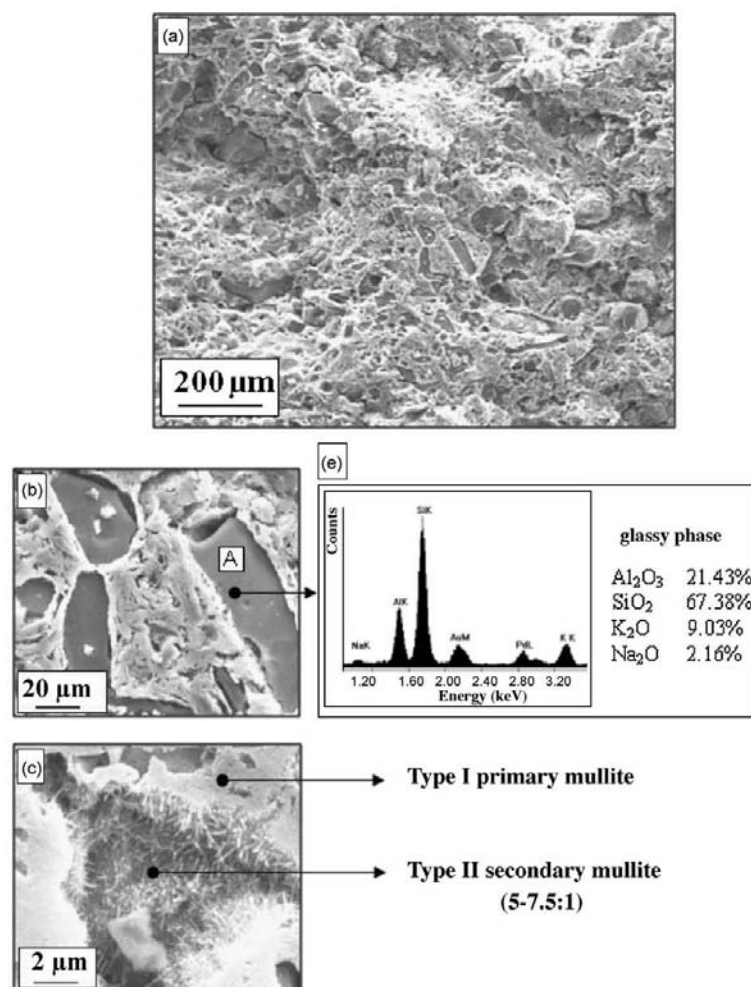


Fig. 3. SEM/SE images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired at 1200°C . (a) General microstructure; (b) A: amorphous regions; (c) mullite regions showing Type II secondary mullite crystals adjacent to regions of Type I primary mullite and (d) EDS and semi-quantitative analysis of the glassy phase.

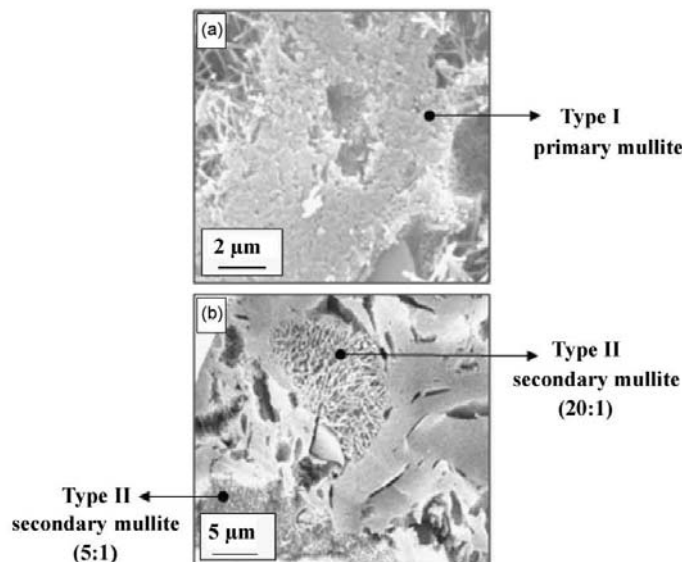


Fig. 4. SEM images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired at 1230 °C. (a) SE image of Type I primary mullite and (b) BS image of Type II secondary mullite with aspect ratio from 5:1 to 20:1.

amorphous regions. Furthermore, they show etch pits, which are a typical microstructural feature of etched glasses²⁵ and hence, those regions are likely feldspar derived glassy phase. Mullite formation is evident at this temperature. Regions including mullite crystals with two different morphologies are distinguished in the SEI taken at 1200 °C (Fig. 3c). Small scaly mullite with size lower than 0.2 μm is Type I primary mullite derived from pure clay relicts. These crystals show similar morphology to that found in early studies of mullite formation from thermal decomposition of pure kaolinite.^{5,26} Moreover, needle-like mullite crystals showing an aspect ratio in the 5–7.5:1 interval (~0.5–1.5 μm long and ~0.1–0.2 μm wide) are also observed corresponding to Type II secondary mullite formed from regions in which feldspar has penetrated clay agglomerates. At 1200 °C the feldspar component has been significantly reduced (3.2%) by forming a liquid phase and mullite crystals newly developed in those regions are in a surrounding media with lower viscosity than that around pure clay agglomerates. As a consequence, the growth of mullite crystals through a diffusion mechanism is favoured.² It is important to note that Type I scaly mullite crystals are usually adjacent to regions of Type II needle crystals. This suggests that primary mullite crystals formed at the external surface of pure clay agglomerates could grow out and transform into secondary mullite crystals if they are near a lower viscosity matrix. This result is in agreement with Lundin²⁷ who suggested that mullite in the clay relicts serves as seed for the crystallization of mullite needles in the feldspar relicts.

At 1230 °C feldspar has totally decomposed and the PSW body is just comprised simply of mullite crystals, quartz grains and a glassy phase. The microstructure (Fig. 4) of the fast fired body is composed, as at 1200 °C, of quartz grains in a matrix comprised of primary Type I and secondary Type II mullite crys-

tals. Primary mullite crystals are similar to those in the PSW body fired at 1200 °C. However, a clear evolution in both number and size of Type II crystals is observed. More elongated mullite crystals appear than at 1200 °C sample due to the viscosity of the

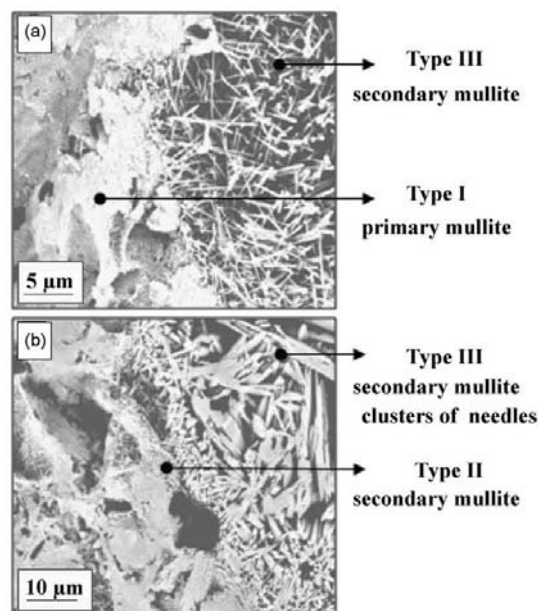


Fig. 5. SEM/BS images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired at 1250 °C. (a) Type I primary mullite and Type III secondary mullite and (b) Type II secondary mullite and clusters of Type III secondary mullite needles.

matrix in which secondary crystals grow. Viscosity is related to both nucleation and crystal growth rate.^{28–29} The higher the firing temperature the more fluid is the liquid phase formed and the growth of needle-like crystals throughout their longitudinal axis is favoured in such way that mullite crystals show similar width to those developed at lower temperature but greater length (up to $\sim 4 \mu\text{m}$), and consequently their aspect ratio increases up to maximum values of $\sim 20:1$. This result suggests that the increase in mullite percentage determined by Rietveld method (Table 2) is mainly due to the increase in secondary Type II mullite formation. As for quartz particles, micro-cracks are only observed inside grains larger than $>30 \mu\text{m}$, which indicates that cracking is associated with the particle size.³⁰ Small quartz grains in the ceramic matrix can be clearly identified in BSI by their surround-

ing dark rim commonly termed as amorphous silica solution rim from dissolution of quartz grain edges.³¹

Greater longitudinal growth of mullite crystals is still observed in PSW bodies fast fired at 1250°C (Fig. 5). Together with Type I and Type II crystals, mullite needles reaching lengths up to $\sim 6\text{--}8 \mu\text{m}$ and aspect ratio in the $\sim 33\text{--}44:1$ interval, are formed. They correspond to secondary Type III mullite crystals derived from the ceramic matrix, which is the region with the lower viscosity because it is comprised of a homogeneous mixture of small size particles of quartz, feldspar and clay. Besides the former mullite crystals, at 1250°C even larger needles start to appear, which show a considerable growth in both longitudinal and axial axes, reaching lengths and widths in the $\sim 18\text{--}22 \mu\text{m}$ and $\sim 1\text{--}1.5 \mu\text{m}$ interval respectively. Thus,

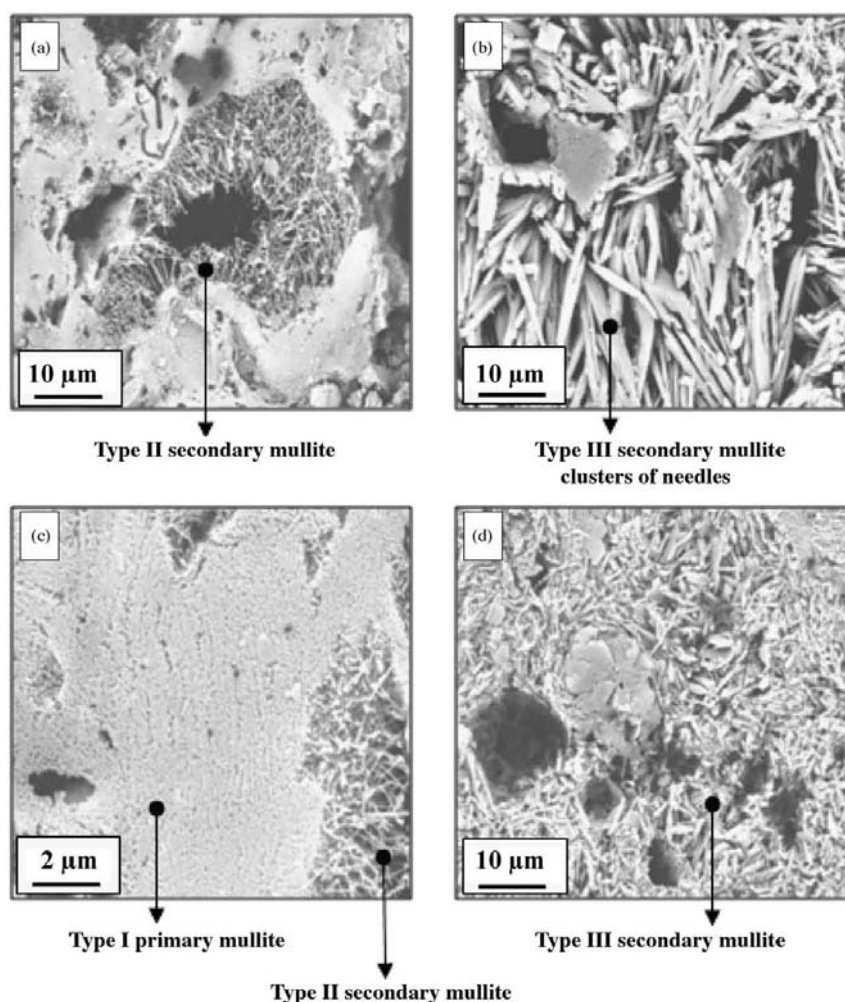


Fig. 6. SEM/SE images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired in the $1260\text{--}1280^\circ\text{C}$ interval. (a) Type II secondary mullite crystals in PSW fired at 1260°C ; (b) clusters of Type III secondary mullite needles in samples fired at 1270°C ; (c and d) Type I primary and Type III secondary mullite in PSW fired at 1280°C .

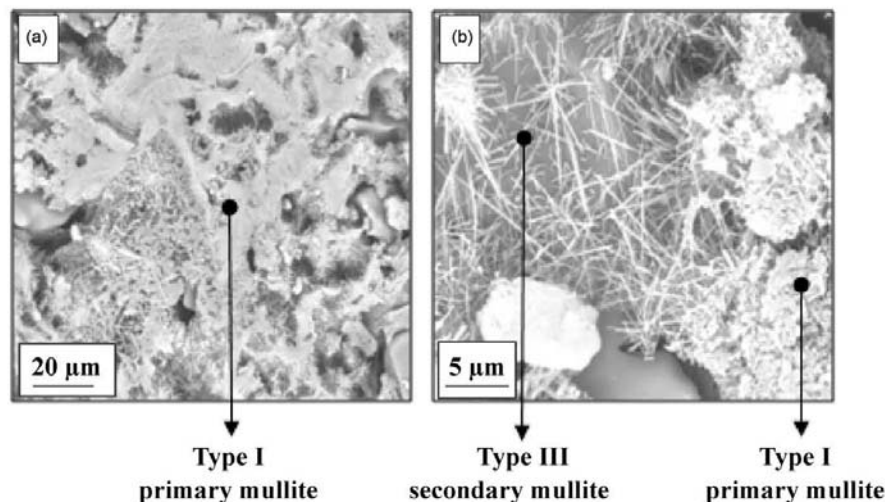


Fig. 7. SEM images of fresh fractured, etched PSW pellets fast fired in the 1300–1400 °C interval. (a) SE image of Type I primary mullite in PSW fired at 1300 °C and (b) BS image of Type I primary and Type III secondary mullite in samples fired at 1400 °C.

the aspect ratio of these needles is in the ~ 15 – 18 :1 range. By considering the notation proposed by Iqbal and Lee³¹ these crystals could not be considered as secondary Type III mullite (30–40:1 aspect ratio) neither as Type II mullite because of their length. A detailed observation of this growth suggests that the crystals are comprised of several needles of lower width. It appears that secondary Type III mullite fibres, with aspect ratio >30 :1, join together and give rise to clusters or packs of needles. A similar morphology has been described in triaxial porcelains with partial substitution of fly ash by quartz³² but it has not been described before in porcelain stoneware tiles. Although Rietveld quantification had shown no changes in the percentage of mullite phase in the 1230–1260 °C temperature interval, the microstructural study by SEM clearly shows that mullite crystals are experiencing important morphological changes.

PSW bodies fast fired in the 1260–1280 °C temperature interval (Fig. 6) show similar microstructure to that depicted by samples fired at 1250 °C. The different crystals of mullite (Type I, Type II and Type III) as well as the packing of Type III needles are clearly distinguished and the main change in the body microstructure results from the different percentages of mullite crystals with temperature. Thus, higher firing temperatures lead to an increase in the development of secondary Type II and Type III needles and the formation of scaly primary Type I mullite simultaneously decreases.

Finally, PSW bodies fast fired in the 1300–1400 °C interval (Fig. 7) show an important increase in the glassy phase content. At such temperatures, secondary Type III mullite crystals are still formed and their length increases and reaches an aspect ratio of 50:1. Nevertheless, clusters of Type III needles observed at lower temperatures are not longer observed. Regarding primary Type I mullite formation, an increase in the size of scaly crystals is observed, reaching ~ 0.6 μm long and ~ 0.2 μm wide at 1400 °C.

Thus, these crystals show an aspect ratio of 3:1, which is the limit between Type I and Type II crystals.³¹

4. Conclusions

A mixture of 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz was selected as a representative composition of commercial porcelain stoneware (PSW) tiles produced via a fast-firing process. PSW samples fired in the 500–1000 °C interval show a typical underfired ceramic microstructure comprised of clay agglomerates, feldspar particles, quartz grains and a fine matrix of clay, feldspar and quartz. At 1100 °C mullite formation is not yet detected by SEM and the microstructure consists of pure clay relicts, clay–feldspar relicts and quartz particles, agglomerated in a surrounding ceramic matrix.

Mullite development is evident in PSW body fast fired from 1200 °C. After examining the changes in their morphology, the following conclusions can be made:

- Type I primary mullite comprised of small scaly crystals (0.2–0.6 μm long and ~ 0.2 μm wide), is developed in the 1200–1400 °C interval. The proportion of Type I crystals decreases with firing temperature and simultaneously, the size of crystals increases, reaching an aspect ratio of 3:1 at 1400 °C, which is the limit between Type I and II crystals.
- Type II secondary mullite consists of needle-like crystals, and is formed in the 1200–1400 °C interval. Higher firing temperatures lead to an increase in both the number and length of Type II crystals, and the aspect ratio increases from the minimum value of 5:1 at 1200 °C to a maximum value of ~ 20 :1 in the 1260–1400 °C interval.
- Type III mullite crystals, derived from the lower viscosity ceramic matrix, are developed in the 1250–1400 °C. As in Type II, the proportion and length of Type III crystals increase

with increasing temperatures, and the aspect ratio rises from $\sim 33:1$ at 1250°C to a value of $50:1$ in the $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ interval.

- The spatial arrangement of Type I and Type II crystals suggests that primary mullite crystals formed at the external surface of pure clay agglomerates could grow out and transform into secondary mullite crystals if they are near a lower viscosity environment.
- Clusters or packs of Type III mullite fibres are observed in the $1250\text{--}1280^\circ\text{C}$ interval.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Science and Technology Ministry (Projects MAT2000-1422 and MAT2003-2915). The authors gratefully acknowledge Compañía Europea de Arcillas, S.A. for providing raw materials. The authors thank IRICA from University of Castilla-La Mancha (Spain) for experimental assistance.

References

- Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I, Manfredini T. Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing. *J Eur Ceram Soc* 2002;22:1457–62.
- Iqbal Y, Lee EJ. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *J Am Ceram Soc* 2000;83:3121–7.
- Lee EJ, Iqbal Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:2583–6.
- Romero M, Martín-Márquez J, Rincón JMa. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:1647–52.
- McConville CJ, Lee WE, Sharp JH. Microstructural evolution in fired kaolinite. *Br Ceram Trans* 1998;97:162–8.
- Castelein O, Guinebrière R, Bonnet JP, Blanchart P. Shape, size and composition of mullite nanocrystal from a rapidly sintered kaolin. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:2369–76.
- Chen CY, Tuan WH. Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies. *J Am Ceram Soc* 2005;88:1121–6.
- Chaudhuri SP, Sarkar P. Constitution of porcelain before and after heat-treatment. Part II: Aspect ratio and size-distribution of mullite. *J Eur Ceram Soc* 1996;16:851–5.
- Lee WE, Souza GP, McConville CJ, Tarvornpanich T, Iqbal Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:465–71.
- Orts MJ, Escardino A, Amorós JL, Negre F. Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. *Appl Clay Sci* 1993;8:193–205.
- Dondi M, Fabbri B, Manfredini T, Pellacani GC. Microstructure and mechanical properties of porcelainized stoneware tiles. In: Palmonari C, editor. *Fourth euro ceramics*. Faenza, Italy: Faenza Editrice S.p.A.; 1995. p. 319–26.
- Dondi M, Ercolani G, Melandri C, Mingazzini C, Marsigli M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. *Interceramics* 1999;48:75–83.
- Leonelli C, Bondioli F, Veronesi P, Romagnoli M, Manfredini T, Pellacani GC, et al. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:785–93.
- Trpčevská J, Briančin J, Medvecký L, Durišínová K. Microstructure and porcelain stoneware properties. *Key Eng Mater* 2002;223:265–8.
- Cavalcante PMT, Dondi M, Ercolani G, Guarini G, Melandri C, Raimondo M, et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceram Int* 2004;30:953–63.
- Tucci A, Rambaldi E, Esposito L. Use of scrap glass as raw material for porcelain stoneware tiles. *Adv Appl Ceram* 2006;105:40–5.
- Kara A, Özer F, Kayaci K, Özer P. Development of a multipurpose tile body: phase and microstructural evolution. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:3769–82.
- Tucci A, Esposito L, Malmusi L, Rambaldi E. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. *J Eur Ceram Soc* 2007;27:1875–81.
- Chaudhuri SP. Ceramic properties of hard porcelains in relation to mineralogical composition and microstructure: VI thermal shock resistance and thermal expansion. *Trans Ind Ceram Soc* 1975;XXXIV:30–4.
- Martín-Márquez J, Rincón JMa, Romero M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceram Int* 2008;34:1867–73.
- Martín-Márquez J, De la Torre AG, Aranda MAG, Rincón JMa, Romero M. Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. *J Am Ceram Soc* 2009;92:229–34.
- Tarvornpanich T, Souza GP, Lee WE. Microstructural evolution in clay-based ceramics I: single components and binary mixtures of clay, flux and quartz filler. *J Am Ceram Soc* 2008;91:2264–71.
- Tarvornpanich T, Souza GP, Lee WE. Microstructural evolution in clay-based ceramics II: ternary and quaternary mixtures of clay, flux and quartz filler. *J Am Ceram Soc* 2008;91:2272–80.
- Ohya Y, Takahashi Y. Acoustic emission from a porcelain body during cooling. *J Am Ceram Soc* 1992;75:445–8.
- Homer PN, Crawford BJ. The microstructure of etched glass surfaces. *Glass Technol* 1970;11:10–4.
- Chen CY, Lan GS, Tuan WH. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceram Int* 2000;26:715–20.
- Lundin ST. *Studies on triaxial whiteware bodies*. Stockholm, Sweden: Almqvist and Wiksell; 1959.
- Rincón JMa. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. *Polym Plast Technol Eng* 1992;31:309–57.
- Hölland W, Beall G. *Glass-ceramic technology*. Ohio: The American Ceramic Society; 2002.
- Warshaw SI, Seider RJ. Triaxial porcelains-strength and microstructural relations. In: Fulrath RM, Pask JA, editors. *Ceramic microstructures, their analysis, significance and production*. New York: Wiley; 1966.
- Iqbal Y, Lee WE. Fired porcelain microstructures revisited. *J Am Ceram Soc* 1999;82:3584–90.
- Dana K, Das S, Das SK. Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:3169–75.

VII.5. Publicación nº 5

J. Martín Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware, Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 3063-3069

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 3063–3069

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware

Jorge Martín-Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero*

Group of Glass and Ceramic Materials, Department of Building Construction Systems, Eduardo Torroja Institute for Construction Sciences-CSIC, Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain

Received 29 April 2010; received in revised form 23 June 2010; accepted 6 July 2010

Available online 31 July 2010

Abstract

This work examines the effect of microstructure (aspect ratio of mullite crystals and proportion of crystalline and amorphous phases) as well as different physical features (bulk density, closed and open porosity and absolute density) on the mechanical properties of a standard porcelain stoneware composition (50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz) fired in the 1200–1300 °C temperature interval using a fast firing schedule. The mechanical behaviour was evaluated in terms of bending strength, Vickers microhardness, fracture toughness and Young's modulus. After viewing the results, it can be concluded that increased σ_f , H_v and E values were mainly due to open porosity, percentage of mullite phase and morphology of secondary mullite needles, whereas closed porosity and quartz particles have no influence on these properties.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mullite; Porcelain stoneware; Mechanical properties; Traditional ceramics; Microstructure-final

1. Introduction

Porcelain stoneware tile is a ceramic building material with high bending strength and abrasion resistance. It is generally used in pavements, as wall covering and as ventilated facades. In recent years, it has experienced the greatest increase in production and sales of all ceramic building materials.

Porcelains typically have a triaxial composition comprised of about 50% clay, 25% flux and 25% filler. Fired bodies containing these three components result in a grain and bond microstructure, which has large grains or filler (usually quartz) held together by a finer bond or matrix comprised of mullite crystals and a glassy phase. In relation to its raw material composition (clay, quartz and feldspar), porcelain stoneware is considered to be a triaxial porcelain material. However, porcelain stoneware tile is produced using a fast firing schedule (temperature rates up to 60 °C/min), in which the tiles are inside the furnace no longer than 60–90 min. This is in contrast to the lengthy (several hours) process employed in porcelain manufacture. Consequently, the microstructure of porcelain and porcelain stoneware is different because the firing process affects the ratio of crystalline to

amorphous phases in the end products. Mullite and glass are the major phases in porcelain. In porcelain stoneware tile, quartz is more abundant than mullite.

Concerning mechanical properties of porcelain bodies, several theories have evolved, which assume that strength can be attributed to factors such as mullite content and morphology, as well as quartz particles and porosity.

Various studies have shown that the strength of a porcelain body is related to felt-like interlocking of fine mullite needles. Consequently, the strength increases with increasing mullite content. This assumption was first proposed by Zoellner.¹ However, at times, the beneficial effect of mullite content is not evident. Several researchers have not found a clear relationship between mullite content and bending strength^{2–4} and a recent study on the influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile⁵ has shown that mullite significantly worsen the fracture energy, which invalidates the mullite hypothesis as a mechanism to strengthen the porcelain tile.

The function of quartz in the strength of a porcelain body has also been taken into consideration. Some authors suggest that the mismatch in the thermal expansion coefficient, α , between quartz particles ($\alpha \approx 15\text{--}26 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and the silicate glass matrix ($\alpha \approx 5\text{--}8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) generate a compressive stress on the matrix, which leads to strength reinforcement in the porcelain bodies. According to this theory, a higher residual quartz content

* Corresponding author. Tel.: +34 913020440; fax: +34 913020700.
E-mail address: mromero@ietcc.csic.es (M. Romero).

Table 1

Chemical and mineralogical analyses of raw materials used in this work.

	Content (wt%)		
	Kaolinitic clay	Feldspar	Quartz sand
SiO ₂	58.10	69.86	98.88
Al ₂ O ₃	27.60	16.45	1.08
Fe ₂ O ₃	1.58	0.06	0.31
CaO	0.26	0.54	0.08
MgO	0.40	0.06	<0.10
Na ₂ O	–	2.28	<0.07
K ₂ O	1.62	10.20	<0.10
TiO ₂	0.65	0.05	0.57
MnO	0.01	–	0.01
P ₂ O ₅	0.16	–	<0.10
LOI	9.40	0.50	0.28
Mineralogical composition	70.6% kaolinite	65% microcline	Mainly quartz
	12.7% illite	20% albite	Microcline as minor
	10.6% quartz	13% quartz	phase
	6.1% others	2% others	

results in higher strength. Nevertheless, other researchers have reported that such a relationship is not very clear and the dependence even seems to be the opposite.^{4,6} Mattyasovszky-Zsolnay⁷ reported that the bending strength of porcelain bodies is strongly dependent on quartz particle size and that to assure a suitable compressive prestress to the vitreous phase, the added quartz particles must be within the 10–30 µm range. If the quartz grains are very fine, they are highly dissolved in the glass matrix, whereas if grains are too coarse, they induce crack generation. More recently, other authors have supported this idea and reported similar results in silica and sanitary porcelains.^{2,8,9}

In addition, other studies have also found evidence of the influence of the microstructure of porcelain bodies on the bending strength. Thus, several authors have suggested a close relationship between the amount of glassy phase present in the fired body and bending strength^{2,4} or fracture toughness.¹⁰ In contrast, other studies have claimed that an increase in the vitreous phase decreases the mechanical resistance of porcelain bodies.⁶

Porosity has also been shown to affect mechanical properties. It was reported that the Young's modulus decreases with increasing porosity^{10,11} and at equivalent porosities, specimens with small pores were found to have a higher Young's modulus than specimens with large pores.¹²

As mentioned above, because of the fast firing process, the microstructure shown by porcelain and porcelain stoneware is rather different. The effect of microstructure on the technological properties of porcelain stoneware products has been studied over the past few years and, similar to porcelain, the effect of microstructure on mechanical properties is not well established. Thus, several studies suggest that internal porosity is the main factor affecting Young's modulus and the flexural strength of stoneware.^{13–15} Some authors claim that mechanical improvement is mainly influenced by the stresses set up in the glassy matrix, which are induced by the quartz grains rather than the amount or size of mullite.^{16,17} Other researchers maintain that mullite content plays a major role in resistance to deep

abrasion, owing to both its hardness and a toughening mechanism originating from differences in thermal expansion and elastic modulus between the glassy and mullite phases, which induce compression at grain boundaries^{18,19} and toughness of porcelain stoneware increases as the quantity of crystallising mullite increases.²⁰ Finally, it has been also suggested that the mechanical characteristics of stoneware increase with decreasing percentage of the glassy phase.²¹ However, although much effort has been made to enhance the mechanical properties of porcelain stoneware tiles, the effect of mullite crystal morphology has not received significant consideration.

The aim of this work is to study the evolution of mechanical properties on firing in porcelain stoneware and to establish the influence of microstructure, taking into consideration percentage, shape and size of mullite crystals. For this purpose, a standard porcelain stoneware body was fired between 1200 and 1300 °C using a fast firing process. The mechanical properties of the end products have been correlated with their physical and microstructural features, which have been determined in previous work.^{22–24}

2. Materials and methods

Raw materials used in the present investigation were kaolinitic clay and feldspar (provided by Compañía Europea de Arcillas, S.A. and designed as AR-2097-G and FC-100 respectively), and quartz sand (facilitated by IETcc, CSIC). Chemical composition, as determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), and mineralogical composition determined by X-ray diffraction (XRD) are shown in Table 1. All the above materials were crushed, ground and finally powdered to <160 µm prior to further use.

A standard porcelain stoneware composition was prepared by mixing 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz. Batches (300 g each) were prepared by milling the constituents with distilled water (1:1) for 30 min in a planetary ball mill (TURBULA) using alumina balls as the grinding media. The

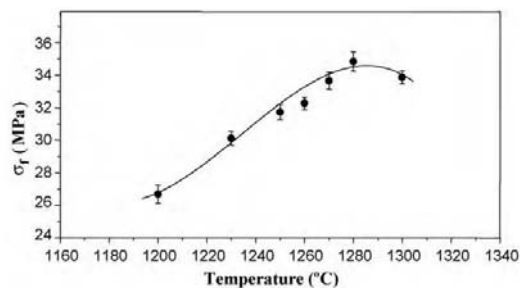


Fig. 1. Variation of bending strength in porcelain stoneware as a function of firing temperature in the 1200–1300 °C range.

resultant slurry was oven-dried overnight at 110 °C, powdered in a porcelain mortar and pestle, and sieved to pass –100 mesh (150 μm). The resulting powder was moistened by spraying it with distilled water (6 wt%) and was uniaxially pressed at 40 MPa in a steel die. Discs of 20 mm diameter and 5 mm height were shaped from 3 g of powder. Square tiles (30 g each) of 50 mm \times 50 mm \times 8 mm dimensions were prepared for bending strength measurements. After drying in an oven at 110 °C, the compacts were placed on alumina rollers in an electric furnace and fired between 1200 and 1300 °C, following a typical fast firing process used by the ceramic tile industry. The samples were heated for \sim 30 min to the required temperature, soaked for 15 min and then cooled in the furnace at 50 °C/min to room temperature. Because of the high fluxing agent content, stoneware bodies exhibited pyroplasticity when fired at temperatures higher than 1300 °C, and thus it has not been feasible to correlate the microstructure of those specimens with their mechanical properties.

The bulk density, B (g/cm^3), and open porosity, ε_o (%), were measured according to ASTM C373-88. The total porosity of the sample, ε_T (%) is determined as $\varepsilon_T = (1 - B/AD)$, where AD (g/cm^3) is the absolute density of the sample, which was previously measured according to ASTM C329-88. The close porosity, ε_c (%), is then calculated as the difference between ε_T and ε_o .

The microstructure of fired specimens was examined by scanning electron microscopy (SEM, Philips XPERT microscope) using an accelerate voltage of 20 kV. For SEM observation, the specimens were Au–Pd coated (Balzers SCD 050 sputter). The analysis of porosity evolution during firing was accomplished on samples polished to 1 μm finish with diamond pastes after initial grinding with SiC powder. For analysis of phase assemblages and morphology, the fresh fracture surfaces were etched for 4 min in 15% HF solution, washed ultrasonically with distilled water and ethylic alcohol, dried and subsequently Au–Pd coated.

Quantification of phases was carried out by Rietveld analysis. Finely powdered porcelain stoneware samples were mixed with \sim 30% high purity calcined $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as internal standard. The mixture was homogenized by hand milling for 5 min in an agate mortar with acetone. Powder diffraction patterns were collected at room temperature (Siemens D5000 ($\text{CuK}\alpha$ radiation) diffractometer) working at 40 kV and 30 mA. Intensities were

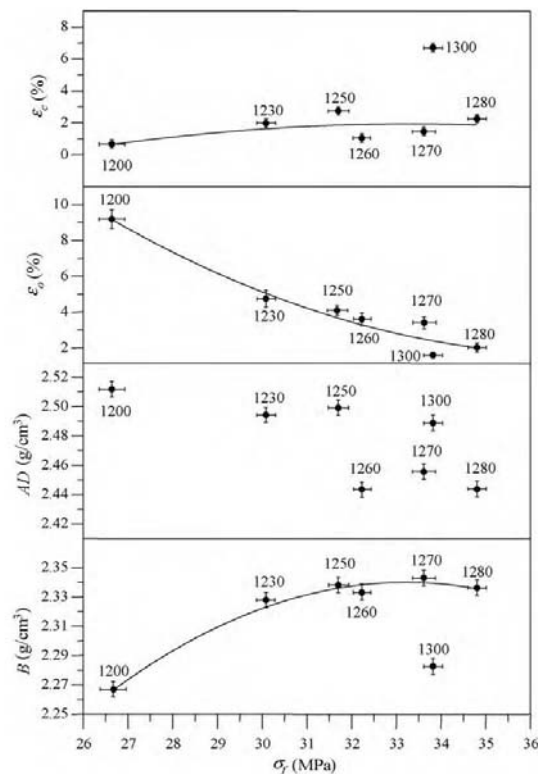


Fig. 2. Variation of bending strength as a function of different physical features of the fired porcelain stoneware (close porosity (ε_c), open porosity (ε_o), absolute density (AD) and bulk density (B)).

collected by step-scanning in the 10–70° (2θ) range, with steps of 0.03° and a counting time of 8 s for each step.

Bending strength, σ_f , was measured according to UNE-EN 843-1 in an electronic universal tester (Servosis) on 10 test pieces of 50 mm \times 10 mm \times 8 mm by a three-point loading test with a span of 36 mm and a crosshead speed of 3 mm/min. Vickers microhardness, H_v , and fracture toughness, K_{IC} , measurements were performed using the indentation technique with a load of 1000 g for a dwell time of 15 s (Matsuzawa Hardness tester). Samples were ground with silicon carbide paper and then polished using 6, 3 and 1 μm diamond pastes prior to measurement. For each case, an average of 10 measurements was taken. The cracks were measured immediately after indentation, thereby minimising any subcritical crack growth caused by residual stresses. Crack measurements were only made on indents that were well defined without chipping and for cracks that did not terminate at pores. Young's modulus, E , was measured by the resonance frequency method (Grindosonic analyser).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the variation of bending strength in porcelain stoneware as function of firing temperature in the 1200–1300 °C

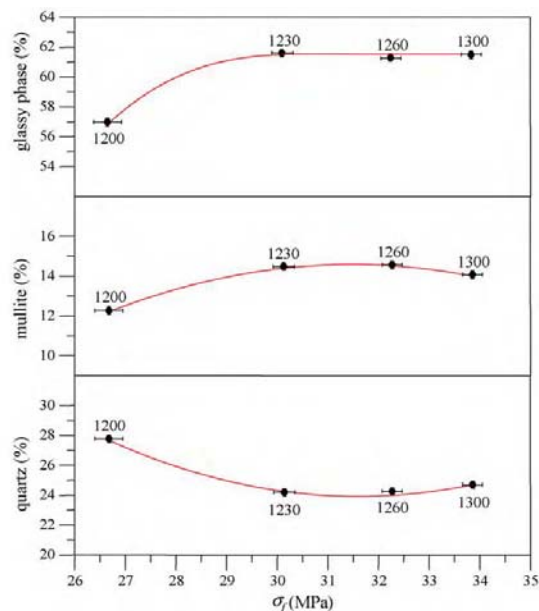


Fig. 3. Variation of bending strength in porcelain stoneware as a function of the contents of crystalline and glassy phases.

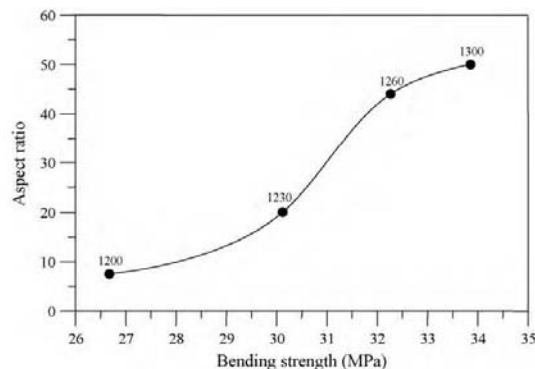


Fig. 4. Variation of bending strength in porcelain stoneware as a function of the aspect ratio shown by secondary mullite needles developed at different firing temperatures.

range. The value of σ_f increases with firing temperature, reaching a maximum value at 1280 °C. Above that temperature, firing leads to reduced strength. To better depict this behaviour, Fig. 2 shows the variation of bending strength as a function of different physical features of the fired bodies. It is noted that bending strength is not dependent on the closed porosity of the piece because porcelain stoneware samples fired at 1270 and 1300 °C show similar σ_f values even though their closed porosity is very different. What does seem to have a positive effect on bending strength is the open porosity of the sample. Fig. 2 clearly shows that σ_f increases at the 1200–1250 °C interval when a reduction in open porosity close to 40% occurs. However, the

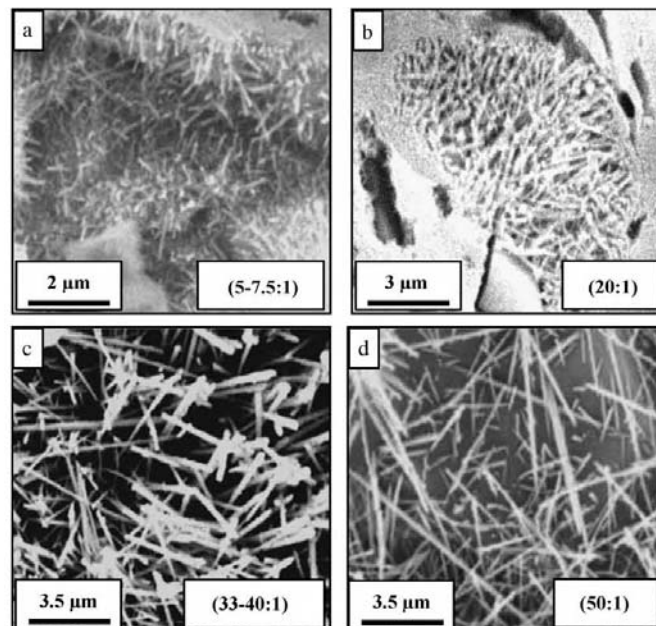


Fig. 5. SEM images of freshly fractured etched porcelain stoneware pellets fast fired at different temperatures. (a) 1200 °C, (b) 1250 °C, (c) 1260 °C and (d) 1300 °C.

bending strength continues to increase in samples fired in the 1250–1270 °C range when the open porosity is almost constant, with an average value of 3.53%. This result indicates that although bending strength is influenced by open porosity, it is not the only factor having an effect. Regarding the relationship between bending strength and density, there is a wide scattering of data in the representation of absolute density, whereas bulk density shows similar behaviour to open porosity, as these properties are directly related.

Fig. 3 shows the variation of bending strength as a function of the contents of quartz, mullite and the glassy phase obtained by the Rietveld method. σ_f increases in the 1200–1230 °C interval, in which the percentage of mullite increases nearly 20% and continues to increase in the 1230–1300 °C interval, when the mullite content is almost constant with an average value of 14.3%. Although this result is consistent with the hypothesis of mullite, which suggests that higher mullite content results in greater bending strength,^{1,18–20} it also suggests the existence of another factor having influence on the flexural strength of porcelain stoneware specimens. A similar trend is depicted by the glassy phase curve, which shows an enhancement of σ_f in the 1200–1230 °C interval, in which the percentage of the glassy phase increases about 7% and continues to increase in the 1230–1300 °C interval, where the glassy phase is roughly constant with an average value of 60%. Concerning quartz particles, Fig. 3 shows how the percentage of this phase seems to have no influence on σ_f . This is because bending strength increases in the 1230–1300 °C interval when quartz content is constant and even increases in the 1200–1230 °C interval when the percentage of quartz decreases. This result contradicts the prestressed theory, which proposes that quartz particles produce strong compressive stresses on the glassy phase with consequent mechanical property enhancement. In a recent study, De Noni et al.⁵ have found that quartz particles have a decisive contribution on increasing the fracture energy in porcelain tile, either by increasing the state of compressive residual stress in the glass matrix, or by promoting a combination of the mechanism of crack deflection and microcracking. However, the results are in good agreement with the results given by Maity and Sarkar²⁵, which show that quartz particles have an adverse effect on the flexural strength of porcelain compositions.

Fig. 4 depicts the variation of bending strength as a function of the aspect ratio showed by secondary mullite needles developed at the different firing temperatures. It can be seen that both factors are directly associated. σ_f improves throughout the whole temperature interval when the aspect ratio increases from 7:1 at 1200 °C to 50:1 at 1300 °C. Fig. 5 shows micrographs of porcelain stoneware specimens fired at different temperatures in the 1200–1300 °C interval. The increase in bending strength in Fig. 3 takes place at the 1230–1260 °C interval and concurs with the arrangement of Type III secondary mullite crystals to form clusters or packs of needles, as has been observed by the authors in previous work focused on the study of microstructural evolution during the firing of porcelain stoneware.²⁴ Thus, at 1250 °C, bigger mullite needles begin to appear that show a considerable growth in both longitudinal and axial axes. A detailed observation of this growth suggests that mullite fibres, with an aspect

Table 2

Mechanical properties of porcelain stoneware samples after fast firing in the 1200–1300 °C interval.

	H_V (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
1200 °C	4.6	48	1.3
1230 °C	4.9	49	1.2
1250 °C	5.3	61	1.3
1260 °C	5.2	61	1.2
1270 °C	5.3	61	1.4
1280 °C	5.7	57	1.3
1300 °C	5.5	65	1.4

ratio >30:1, join together and give rise to clusters or packs of needles.

After viewing the results showed in Figs. 1–4, it can be concluded that increased strength in the present porcelain stoneware composition was mainly due to open porosity, percentage of the mullite phase and morphology of secondary mullite needles. It is noteworthy that, although the influence of the first two factors has been referenced in earlier investigations of triaxial porcelain, there is no previous evidence of the importance of aspect ratio of mullite crystals on the mechanical properties of such materials.

Table 2 displays the values of the Vickers microhardness (H_V), Young's modulus (E) and fracture toughness (K_{IC}) of porcelain

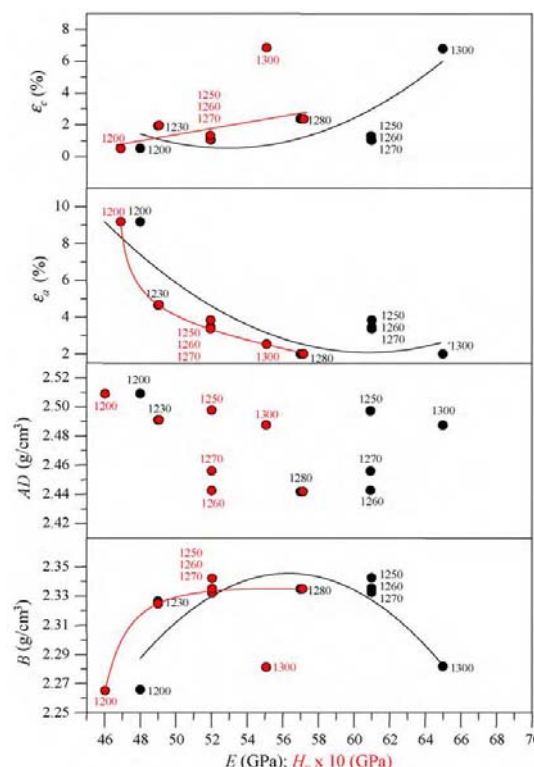


Fig. 6. Variation of Vickers microhardness and Young's modulus as a function of different physical features of the fired porcelain stoneware.

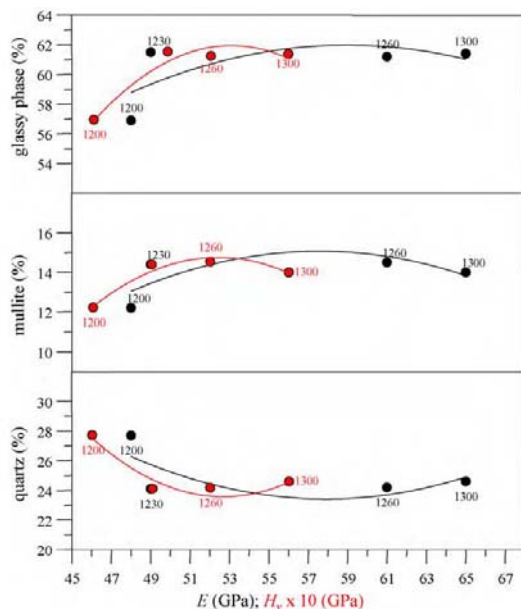


Fig. 7. Variation of Vickers microhardness and Young's modulus as a function of the contents of crystalline and glassy phases.

stoneware samples after fast firing in the 1200–1300 °C interval. Figs. 6 and 7 depict the variation of Vickers microhardness and Young's modulus as function of different physical features and phase compositions of the fired bodies. It is noted that all curves show similar behaviour to bending strength curves, which indicates that these properties are related and that the factors responsible for σ_f increasing also govern Vickers microhardness and Young's modulus. It is remarkable that the body fast fired at 1300 °C shows the highest values of E and also the maximum values of close and total porosity, which is in disagreement with the presumption that the Young's modulus decreases with increasing porosity. The Young's modulus–porosity correlation has been the subject of several investigations and numerous equations can be found in the literature. For example, the following dependence of E on porosity (P) has been proposed by Boccaccini and Boccaccini²⁶: $E(P) = E_0(1 - P^{2/3})^s$, where $E(P)$ and E_0 are the Young's modulus of the porous body and of the pore-free material respectively and s is a factor depending on pore shape and orientation. Nevertheless, in complex multiphase systems such as porcelain stoneware, the correlation with the proposed theoretical models is difficult to find out.¹⁴

The increase found in E with porosity can be explained by taking into account the aspect ratio of mullite needles, which at 1300 °C have reached their maximum length (50:1) and have grown inside the pores, leading to a strengthening of the porcelain stoneware body. Finally, in Table 2, it is noted that the fracture toughness remains constant in the 1200–1300 °C interval, with an average value of 1.3 MPa m^{1/2}. This is independent of the firing temperature and, therefore, of the physical properties and microstructural features of the fired body.

4. Conclusions

A mixture of 50% kaolinitic clay, 40% feldspar and 10% quartz was selected as a representative composition of commercial porcelain stoneware tiles produced via a fast firing process. After correlating different mechanical properties with several physical features and phase compositions, the following conclusions can be made:

- Bending strength is not dependent on closed porosity, but is reliant on open porosity of the sample.
- The results are consistent with the hypothesis of mullite, because higher mullite content results in greater bending strength and contradicts the prestressed theory because quartz particles have no influence on σ_f .
- Bending strength is directly associated to the aspect ratio shown by secondary mullite needles. An increase in the aspect ratio of crystals was observed to increase the bending strength, which reaches maximum values when mullite needles join together and give rise to clusters.
- Vickers microhardness and Young's modulus show behaviour similar to bending strength curves, which indicates that these properties are governed by the same factors.
- Fracture toughness is independent of the firing temperature and, therefore, of the physical properties and microstructural features of the fired body.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Science and Technology Ministry (Projects MAT2000-1422 and MAT2003-2915). The authors gratefully acknowledge Compañía Europea de Arcillas, S.A. for providing raw materials. The authors thank IRICA from University of Castilla-La Mancha (Spain) for experimental assistance.

References

1. Zoellner A. Some chemical and physical properties of porcelain. *Sprechsal* 1908;41:471–3.
2. Ece OI, Nakagawa Z. Bending strength in porcelains. *Ceram Int* 2002;28:131–40.
3. Stathis G. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:2357–66.
4. Correia SL, Oliveira APN, Hotza D, Segadães AM. Properties of triaxial porcelain bodies: interpretation of statistical modeling. *J Am Ceram Soc* 2006;89:3356–65.
5. De Noni Jr A, Hotza D, Cantavellas Soler V, Sánchez Vilches E. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II. Mechanical properties and microscopic residual stress. *Mater Sci Eng A* 2010;527:1736–43.
6. Amigó JM, Clausell JV, Esteve V, Delgado JM, Reventós MM, Ochando LE, et al. X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:75–81.
7. Matyasovszky-Zsolnay L. Mechanical strength of porcelain. *J Am Ceram Soc* 1957;40:299–306.
8. Hamano K, Wu YH, Nakagawa Z, Hasegawa M. Effect of grain size of quartz on mechanical strength of porcelain bodies. *J Ceram Soc Jpn* 1991;99:149–53.

9. Stathis G, Ekonomakou A, Stourmaras CJ, Ftikos C. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. *J Eur Ceram Soc* 2004;**24**:2357–66.
10. Batista SAF, Messer PF, Hand RJ. Fracture toughness of bone china and hard porcelain. *Br Ceram Trans* 2001;**100**:256–9.
11. Aduda BO, Nyongesa FW. Role of aspect ratio in elastic modulus–porosity relationship of triaxial porcelain. *Br Ceram Trans* 2000;**99**:206–11.
12. Pickup R. Effect of porosity on Young's modulus of a porcelain. *Br Ceram Trans* 1997;**96**:96–8.
13. Zanelli C, Dondi M, Guarini C, Raimondo M, Roncarati I. Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles. *Key Eng Mater* 2004;**264–268**:1491–4.
14. Cavalcante PMT, Dondi M, Ercolani G, Guarini G, Melandri C, Raimondo M, et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceram Int* 2004;**30**:953–63.
15. Dondi M, Ercolani G, Melandri C, Mingazzini C, Marsigli M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. *Interceram* 1999;**48**:75–83.
16. Carbajal L, Rubio-Marcos F, Bengochea MA, Fernández JF. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2007;**27**:4065–9.
17. De Noni Jr A, Hotza D, Cantavella Soler VE, Sánchez Vilches E. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. *J Eur Ceram Soc* 2009;**29**:1039–46.
18. Dondi M, Guarini G, Melandri C, Raimondo M, Cavalcante PMT, Zanelli C. Resistance to deep abrasion of porcelain stoneware tiles: key factors. *Ind Ceram* 2005;**25**:71–8.
19. Leonelli C, Bondioli F, Veronesi P, Romagnoli M, Manfredini T, Pellacani GC, et al. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach. *J Eur Ceram Soc* 2001;**21**:785–93.
20. Sánchez E, Orts MJ, García-Tena J, Cantavella V. Porcelain tile composition effect on phase formation and end products. *Am Ceram Soc Bull* 2001;**80**:43–9.
21. Esposito L, Salem A, Tucci A, Gualtieri A, Jazayeri SH. The use of nepheline–syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceram Int* 2005;**31**:233–40.
22. Martín-Márquez J, Rincón JMa, Romero M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceram Int* 2008;**34**:1867–73.
23. Martín-Márquez J, De la Torre AG, Aranda MAG, Rincón JMa, Romero M. Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. *J Am Ceram Soc* 2009;**92**:229–34.
24. Martín-Márquez J, Rincón JMa, Romero M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *J Eur Ceram Soc* 2010;**30**:1599–607.
25. Maity S, Sarkar BK. Development of high-strength whiteware bodies. *J Eur Ceram Soc* 1996;**16**:1083–8.
26. Boccaccini DN, Boccaccini AR. Dependence of ultrasonic velocity on porosity and pore shape in sintered materials. *J Nondestruct Eval* 1997;**16**:187–92.

VII.6. Documentación complementaria

Estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (TEM/HREM) del gres porcelánico de composición P, sintetizado para este trabajo de Tesis Doctoral

El estudio microestructural por TEM/HREM se ha realizado sobre muestras de gres porcelánico de composición P cocido a 1270°C. Las observaciones se han realizado tanto en muestras en polvo como en láminas delgadas.

Para la preparación de muestras en polvo, las piezas de gres porcelánico se sometieron a etapas de molienda en húmedo (acetona) en mortero de ágata, secado al aire y tamizado a tamaño de partícula <1µm. El polvo obtenido se dispersó en acetona y la muestra para observación se preparó por deposición directa de una gota de dispersión sobre una lámina delgada de carbón depositada en una rejilla de malla de cobre de 3 mm de diámetro y 200 mallas.

Por otro lado, la preparación de láminas delgadas se ha llevado a cabo siguiendo el siguiente procedimiento: Inicialmente se han obtenido láminas por corte con un disco de diamante en una microcortadora ISOMET. Las láminas así obtenidas se han sometido a un desbastado mecánico con papel de lija de SiC en una pulidora automática Buehler Motopol 12, hasta lograr un espesor inferior a ~50µm. Finalmente, para llegar a un espesor menor de 100nm, requerido para la transmisión de electrones, las láminas se han adelgazado en un equipo de bombardeo iónico Gatan Dual Ion-Milling bajo tensión de aceleración de 6 kV. Para su observación, las láminas delgadas fueron depositadas sobre rejillas de cobre con un agujero circular u oval. Estas láminas se recubrieron con una fina capa de 50 nm de carbón, con el objeto de hacer la muestra conductora al haz electrónico y evitar efectos de carga local durante la observación. Las láminas obtenidas fueron lo bastante delgadas para permitir el examen por TEM/HREM y para obtener imágenes de difracción electrónica, tanto por el modo de Selección de Área (SADP en siglas inglesas) como en el modo de Haz Convergente (CBED en siglas inglesas). Las muestras fueron inclinadas convenientemente para obtener imágenes lo más próximas al *eje de zona* de difracción, como orientación más favorable no sólo para la identificación sino también para la obtención de imágenes de franjas y de red por microscopía electrónica de alta resolución (HREM en siglas inglesas).

Las observaciones por TEM/HREM se realizaron en un equipo TEM/STEM/FE Philips CM-30 trabajando con una tensión de aceleración de 300 kV con un filamento de emisión de campo y que además, lleva incorporado un espectrómetro de análisis por dispersión de energía (EDS) de ventana ultrafina que permite la detección de elementos ligeros.

La obtención de imágenes de alta resolución se ha realizado usando un objetivo de contraste con una apertura de 20 μm , que corresponde a una resolución punto a punto de $\sim 0,2$ nm. Las imágenes de difracción de electrones se han obtenido por los procedimientos de selección de área (SADP) y Función de Transformada de Fourier (FTF).

La Figura 1 muestra imágenes HREM obtenidas en las láminas delgadas, en las que se observan imágenes de franjas con sus correspondientes diagramas SADP y diagramas que permiten identificar la estructura de las fases analizadas.

En la Figura 1a se observa de forma nítida varias imágenes de franjas de red en el borde de la preparación y con diversas orientaciones. Las franjas de la zona central corresponden a una distancia de 0,567 nm de la familia de planos (110) de la mullita, mientras que la imagen de franjas que se observa a la derecha de dicha micrografía tiene una separación menor, de $\sim 0,360$ nm, que corresponde a los planos (200). Entre dichos cristales hay zonas desordenadas que corresponden a fase vítrea.

En la Figura 1b se aprecian varias imágenes de franjas con distancia de 0,545 nm, que corresponden también de la familia de planos (110) de la mullita, así como otra imagen de franjas en la parte inferior con separación de 0,742 nm que también sería de mullita en su familia de planos (100). En el centro de la micrografía se observa una imagen con bandas de mayor separación (1,980 nm), debidas a franjas de “moirés” que se producen por un efecto de interferencia cuando dos cristales delgados se solapan o incluso se rotan respectivamente unos pocos grados entre sí. Así, el haz difractado en la 1ª capa o primer cristal se difracta posteriormente en el 2º cristal. En estos casos, la distancia entre franjas de “moirés” se relaciona con las distancias interplanares de ambos cristales según la relación:

$$d_M = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 - d_2}$$

En nuestro caso, a partir de los valores de las distancias de los planos (110) y (100) se obtiene un $d_M = 2,05\text{nm}$, que se aproxima bastante al valor obtenido de 1,980nm.

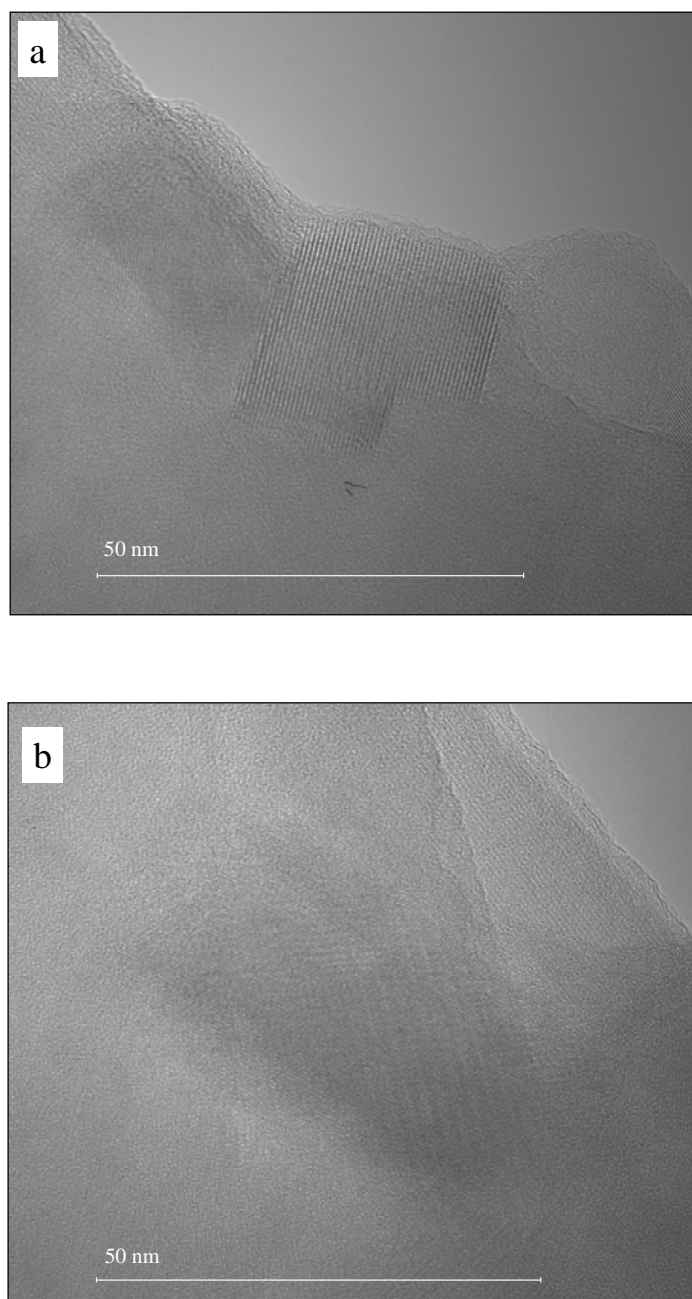


Figura 1. Micrografías de TEM/HREM obtenidas en la muestra de gres porcelánico cocida a 1270°C. a) Imágenes de franjas correspondientes a las familias de planos (110) y (200) de la mullita; b) Imágenes de franjas correspondientes a las familias de planos (110) y (100), en el centro se observan franjas de “moirés” producidas por el solapamiento de cristales.

La Figura 2a muestra una imagen de franjas con separación de 0,575 nm que corresponde, como en la Figura 1a, a los planos (110) de la mullita junto a una amplia zona desordenada de fase vítrea. En el centro de la imagen se advierte otra imagen de red en la que se mide la misma distancia en dirección perpendicular. En el correspondiente diagrama de difracción de electrones (Figura 2b) se observa una nube de puntos en la que se pueden distinguir algunos anillos, indicando que dicha difracción corresponde a varios cristales en diversas orientaciones. Se pueden medir las distancias 0,317 nm; 0,204 nm; 0,154 nm y 0,133 nm. Las tres primeras corresponden a los planos (220), (111) y (021) de la mullita, mientras que la última distancia podría pertenecer a una familia de planos con índices de Miller más elevados.

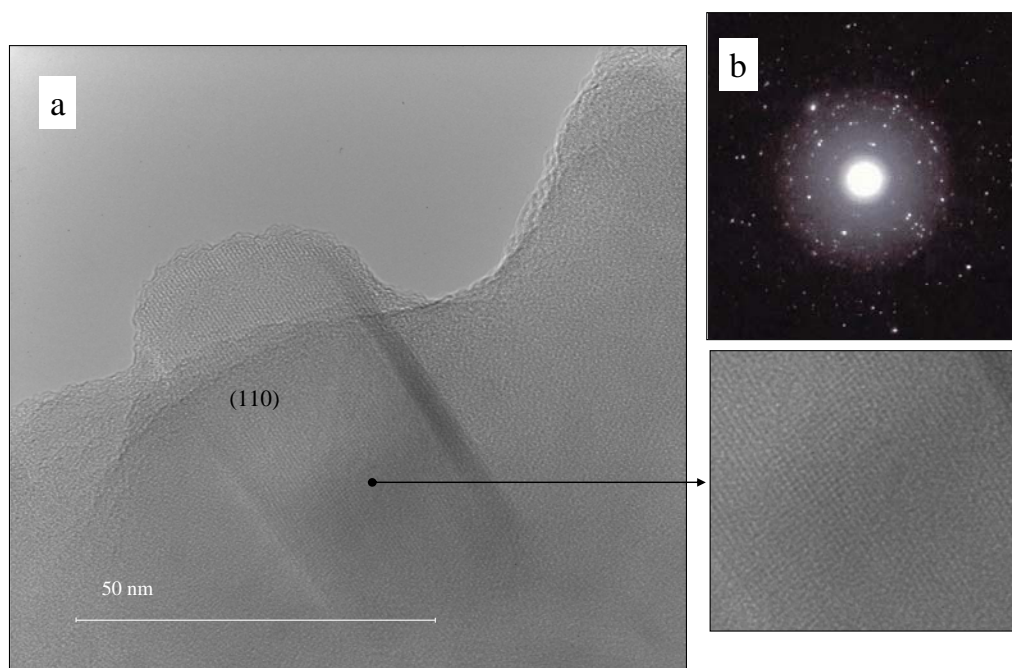


Figura 2. Micrografías de TEM/HREM obtenidas en la muestra de gres porcelánico cocida a 1270°C. a) Imagen de franjas correspondientes a las familia de planos (110) de la mullita; b) difracción de electrones de selección de área (SADP) mostrando una elevada dispersión de puntos de difracción.

La Figura 3 muestra un cristal de hábito rectangular de ~ 25 nm de ancho en el que se observa perfectamente una imagen de franjas con separación de 0,280 nm correspondiente a la familia de planos (001) de la mullita. En la parte superior e inferior de este cristal se ha obtenido la Función Transformada de Fourier (FTF) de la red recíproca. La FTF obtenida

en la zona superior del cristal da lugar a un diagrama de puntos en los que se leen las distancias 0,158 nm; 0,127 nm y 0,121 nm. En la zona inferior del cristal el diagrama de difracción es más difuso, intensificándose únicamente los puntos en una dirección determinada.

La Figura 4 muestra un cristal rectangular de mullita en el que se aprecia claramente una imagen de franjas bien definida, con separación entre franjas de 0,468 nm.

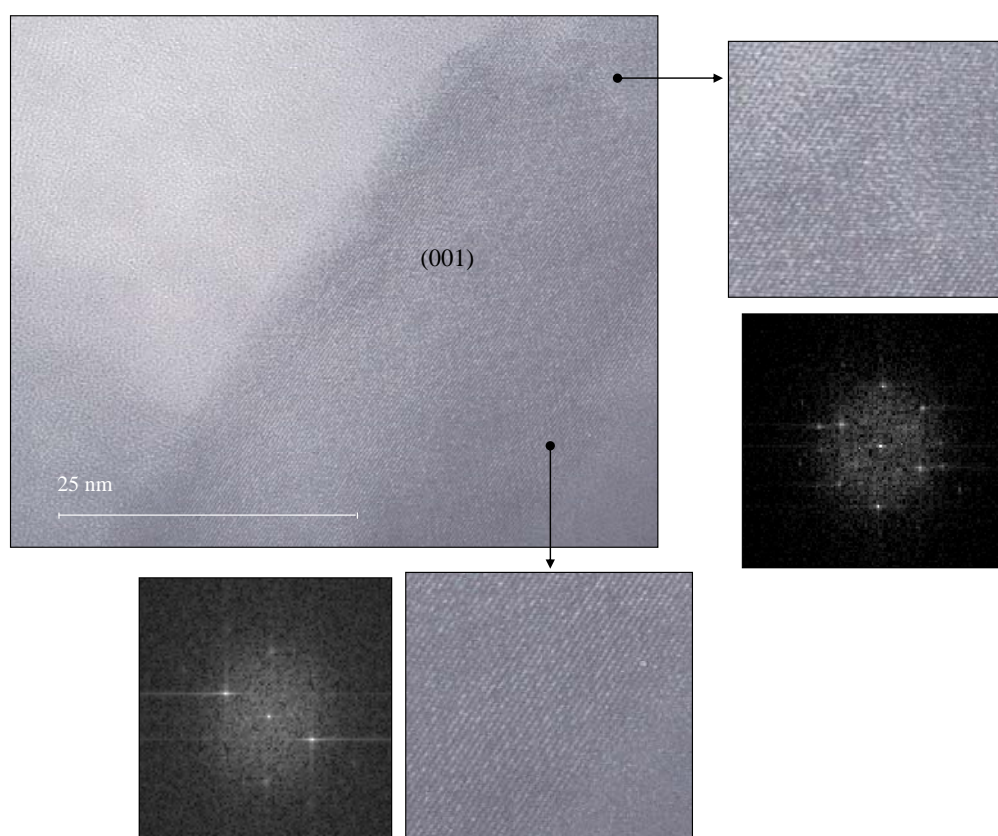


Figura 3. Micrografía de TEM/HREM obtenidas en la muestra de gres porcelánico cocida a 1270°C con los correspondientes diagramas de difracción por FTF obtenidos en las zonas superior e inferior del cristal.

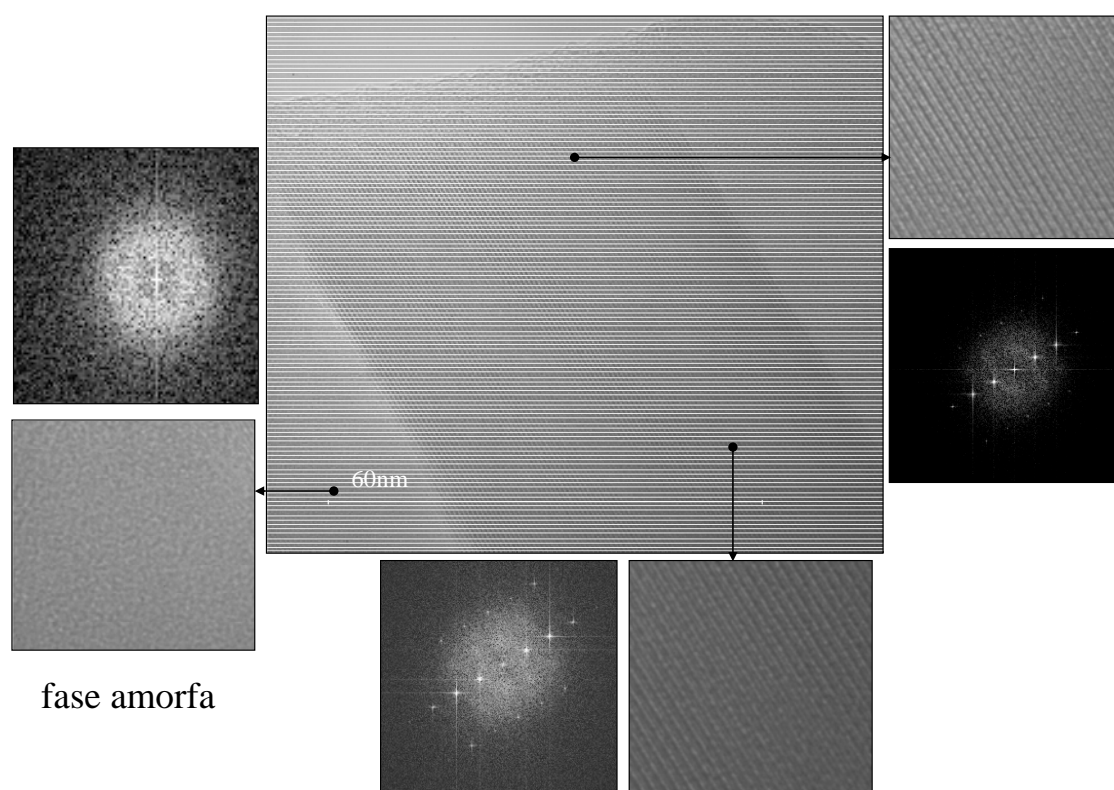


Figura 4. Micrografía de TEM/HREM obtenidas en la muestra de gres porcelánico cocida a 1270°C con los correspondientes diagramas de difracción por FTF realizados en las zonas superior e inferior del cristal y en la fase vítrea.